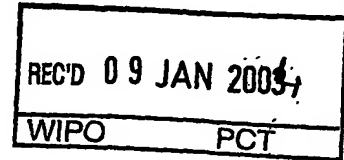


Rec'd PCT/PTC 16 JUN 2005
/JP 03/16067
16.12.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年12月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-364350
[ST. 10/C]: [JP2002-364350]

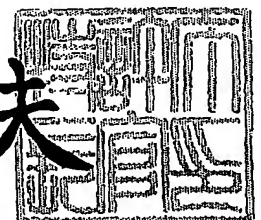
出 願 人
Applicant(s): 日本電気株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 34002279
【提出日】 平成14年12月16日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G11B 5/39
H01L 43/08

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
【氏名】 福本 能之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
【氏名】 志村 健一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
【氏名】 上條 敦

【特許出願人】

【識別番号】 000004237
【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102864
【弁理士】
【氏名又は名称】 工藤 実

【選任した代理人】

【識別番号】 100099553
【弁理士】
【氏名又は名称】 大村 雅生

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053213
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715177

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気抵抗素子及び磁気抵抗素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反強磁性層と、

前記反強磁性層に接合され、固定される固定自発磁化を有する固定強磁性層と

、
前記固定強磁性層に接合され、非磁性のトンネル絶縁層と、

前記トンネル絶縁層に接合され、反転可能な自由自発磁化を有する自由強磁性層と

を具備し、

前記固定強磁性層は、前記反強磁性層を構成する材料の少なくとも一種が前記トンネル絶縁層へ拡散することを防止する機能を有する第 1 複合磁性層

を備える

磁気抵抗素子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の磁気抵抗素子において、

前記反強磁性層は、Mn を含み、

前記第 1 複合磁性層は、前記 Mn が前記トンネル絶縁膜へ拡散することを防止する機能を有する

磁気抵抗素子。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の磁気抵抗素子において、

前記第 1 複合磁性層は、酸化されていない強磁性材料と、

前記強磁性材料と比較して酸素に対する結合のしやすさが同等以上である材料の酸化物とを備える

磁気抵抗素子。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の磁気抵抗素子において、

前記強磁性材料はC oを主成分として含む
磁気抵抗素子。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載の磁気抵抗素子において、
前記第1複合磁性層は全てアモルファス相、又は、アモルファス相と結晶相と
で構成される
磁気抵抗素子。

【請求項6】

請求項5に記載の磁気抵抗素子において、
前記結晶相は複数の結晶質領域を含み、
前記複数の結晶質領域は、前記第1複合磁性層の厚み方向に、前記第1複合磁
性層を貫通している
磁気抵抗素子。

【請求項7】

請求項5又は6に記載の磁気抵抗素子において、
前記第1複合磁性層中のアモルファス相の組成式は、 $D_Z M_{1-Z} O_X$ ($0.6 \leq Z \leq 0.9$ 、 $X > 0$) であり、
前記Dは、C o、F e及びN iのうちの少なくとも一つであり、
前記Mは、T a、Z r、H f、N b、C eのうちの少なくとも一つである
磁気抵抗素子。

【請求項8】

請求項3又は4に記載の磁気抵抗素子において、
前記第1複合磁性層は、前記強磁性材料で形成された複数の結晶粒を含み、
前記複数の結晶粒の各々は、互いに前記酸化物により隔てられ、
前記複数の結晶粒のうちの一部は、隣り合う他の結晶粒と接触している
磁気抵抗素子。

【請求項9】

請求項8に記載の磁気抵抗素子において、
前記酸化物は、A l、S i、M g及びT iのうちの少なくとも一の元素の酸化

物を含む

磁気抵抗素子。

【請求項 1 0】

請求項 3 又は 4 に記載の磁気抵抗素子において、

前記第 1 複合磁性層は、前記強磁性材料で形成された複数の結晶粒を含み、

前記複数の結晶粒の各々は、互いに前記酸化物により隔てられ、前記第 1 複合磁性層の厚み方向に、前記第 1 複合磁性層を貫通している

磁気抵抗素子。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の磁気抵抗素子において、

前記複数の結晶粒のうちの一部は、隣り合う他の前記結晶粒と接触している
磁気抵抗素子。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 又は 1 1 に記載の磁気抵抗素子において、

前記酸化物は、Al、Si、Mg、Ti、Ta、Hf、Zr、Nb 及びCeの
うちの少なくとも一の元素の酸化物を含む

磁気抵抗素子。

【請求項 1 3】

請求項 8 乃至 1 2 のいずれか一項に記載の磁気抵抗素子において、

前記酸化物は、厚さが前記複数の結晶粒の粒径よりも薄い

磁気抵抗素子。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の磁気抵抗素子において、

前記酸化物は、厚さが 2 nm 以下である

磁気抵抗素子。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の磁気抵抗素子において、

前記複数の結晶粒は、平均粒径が 10 nm 以下である

磁気抵抗素子。

【請求項 16】

請求項 8 乃至 15 のいずれか一項に記載の磁気抵抗素子において、
前記複数の結晶粒同士は磁氣的に強磁性結合が保たれている
磁気抵抗素子。

【請求項 17】

請求項 1 乃至 16 のいずれか一項に記載の磁気抵抗素子において、
前記固定強磁性層は、第 1 金属強磁性層と、第 2 金属強磁性層とを更に含み、
前記第 1 複合磁性層は、前記第 1 金属強磁性層と前記第 2 金属強磁性層との間
に介設されている
磁気抵抗素子。

【請求項 18】

請求項 1 乃至 17 のいずれか一項に記載の磁気抵抗素子において、
前記第 1 複合磁性層の比抵抗は、 $10\ \mu\Omega\text{cm}$ 以上 $3000\ \mu\Omega\text{cm}$ 以下であ
る、
磁気抵抗素子。

【請求項 19】

請求項 1 乃至 18 のいずれか一項に記載の磁気抵抗素子において、
前記自由強磁性層は、前記自由磁性層を構成する材料の少なくとも一種が前記
トンネル絶縁層へ拡散することを防止する機能を有する第 2 複合磁性層
を備える
磁気抵抗素子。

【請求項 20】

請求項 19 に記載の磁気抵抗素子において、
前記自由強磁性層は、Ni を含み、
前記複合磁性層は、前記 Ni が前記トンネル絶縁膜へ拡散することを防止する
機能を有する
磁気抵抗素子。

【請求項 21】

請求項 20 に記載の磁気抵抗素子において、

前記自由強磁性層は、一方の界面を前記トンネル絶縁層に接合され、他方の界面を前記複合磁性層に接合された金属強磁性層と、

前記Niを含み、前記複合磁性層における前記金属強磁性層との界面とは反対側の界面に接合されたソフト磁性層と

を更に備える

磁気抵抗素子。

【請求項22】

請求項1又は2に記載の磁気抵抗素子において、

前記固定強磁性層は、非磁性層と、

前記非磁性層を介して磁氣的に反強磁性的に結合した2層の強磁性層と

を備える

磁気抵抗素子。

【請求項23】

請求項19又は20に記載の磁気抵抗素子において、

前記自由強磁性層は、非磁性層と、

前記非磁性層を介して磁氣的に反強磁性的に結合した2層の強磁性層と

を備える

磁気抵抗素子。

【請求項24】

(a) 基板の上面側に、Mnを含む反強磁性層を形成するステップと、

(b) 前記反強磁性層の上に、固定される固定自発磁化を有する固定強磁性層を形成するステップと、

ここで、前記固定強磁性層は、前記Mnが前記トンネル絶縁層へ拡散することを防止する機能を有する第1複合磁性層を備え、

(c) 前記固定強磁性層の上に、絶縁性で非磁性のトンネル絶縁層を形成するステップと、

(d) 前記トンネル絶縁層の上に、反転可能な自由自発磁化を有する自由強磁性層を形成するステップとを具備し、

前記第1複合磁性層は、酸化されていない強磁性材料を主成分とし、前記強磁

性材料と比較して酸素に対する結合のしやすさが同等以上である材料の酸化物を副成分として形成する

磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項 25】

請求項 24 に記載の磁気抵抗素子の製造方法において、
前記 (b) ステップは、

(b1) Co、Ni 及び Fe のうちの少なくとも 1 つの強磁性材料と、Al、Si、Mg、Ti、Ta、Hf、Zr、Nb 及び Ce のうちの少なくとも一つの非磁性材料とを含むターゲットを用い、不活性ガスと酸素ガスの混合雰囲気中で反応性スパッタ法により前記第 1 複合磁性層を形成するステップ

を備える

磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項 26】

請求項 25 に記載の磁気抵抗素子の製造方法において、
前記反応性スパッタのときの不活性ガス流量に対する酸素流量の比は 0.2 以下である

磁気抵抗素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気抵抗素子及び磁気抵抗素子の製造方法に関し、特に、トンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果) を示す磁気トンネル接合 (MTJ) を含む磁気抵抗素子及び磁気抵抗素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、巨大磁気抵抗効果 (GMR: Giant Magnetoresistance) を示す磁気抵抗素子を用いた磁気ヘッドや磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM: Magnetoresistive Random Access Memory) の開発が進められている。このようなデバイスに用いられ

る磁気抵抗素子はスピバルブと呼ばれる構成を持ち、その構造は反強磁性層／強磁性層／非磁性層／強磁性層を備える。非磁性層がCuなどの導電層の場合スピバルブ型GMRと呼ばれ、非磁性層が絶縁層の場合スピバルブ型TMR (Tunnel Magnetoresistance) と呼ばれる。スピバルブ型TMR磁気抵抗素子の構成について、図18で説明する。

【0003】

図18は、典型的な磁気抵抗素子に関わる構成を示す断面図である。磁気抵抗素子に関わる構成は、基板101上に設けられた電極としての下地層124、反強磁性層123、固定強磁性層120、トンネル絶縁層122、自由強磁性層121及び表面層125を備える。固定強磁性層120は、向きが固定された自発磁化を有し、自由強磁性層121は、向きが反転可能な自発磁化を有している。

【0004】

自発磁化の向きを強固に固定するために、固定強磁性層120は、しばしば、反強磁性層123に接合して形成される。それにより、反強磁性層123からの交換バイアスによって、その磁化が一方向に強固に固定される。反強磁性層123が固定強磁性層120に与える交換相互作用は、固定強磁性層120の自発磁化を強固に固定する。反強磁性層123は、一般に、IrMnやPtMnのようなMnを含む反強磁性体(Mn系合金)で形成される。

【0005】

また、自由強磁性層121は、しばしば、高いスピン分極率を有する強磁性体で形成されたハード強磁性層121bと、ソフトな強磁性体で形成されたソフト強磁性層121aとで構成される。このような自由強磁性層121の構造は、磁気トンネル接合の磁気抵抗変化率(MR比)を大きくしながら、自由強磁性層の自発磁化の反転を容易にすることを可能にする。ハード強磁性層121bは、一般に、Co、CoFe等のCoを含む強磁性体で形成され、ソフト強磁性層121aは、一般に、磁化が小さく軟磁性を示すNiFe等のNiを含む強磁性体(Ni合金)で形成される。

【0006】

TMR素子では膜面直方向に電流を流す。非磁性層としてのトンネル絶縁層 122 は、トンネル電流が流れる程度に非常に薄い絶縁膜として形成される。外部磁界によって自由強磁性層の磁化方向が磁場方向へ回転し、固定強磁性層との自由強磁性層の磁化相対角に依存して磁気抵抗素子の抵抗が変化する。トンネル絶縁層 122 は、一般に、 AlO_x のような絶縁体で形成される。

【0007】

下地層 124 及び表面層 125 は、磁気抵抗素子の電極として機能する。

【0008】

TMR素子をMRAM用の素子として用いる際の課題の一つは、熱的な安定性である。MRAMの製造は、半導体回路の形成工程を用いる必要がある。例えば、配線や絶縁膜を形成する工程や、トランジスタの性能改善するための水素雰囲気中での熱処理工程のような工程では、TMR素子に400℃に近い温度が加わることが想定される。従来のTMR素子は、その耐熱温度が300℃と低い。そのため、TMR素子を含むMRAMに対してこれらの工程をそのまま行くと、素子特性が劣化して問題となる。従来のTMR素子をMRAMに用いる際は、常にその製造工程で加わる熱処理温度を考慮しなければならず、使用できるデバイス構造や製造工程が制限されてしまう。

【0009】

MRAMの高性能化や信頼性の向上、製造コストの低減の上でTMR素子の熱処理耐性の改善が求められており、400℃付近までの耐熱性が望まれている。

【0010】

劣化の原因として、磁気抵抗素子に高い温度が加えられると、磁気抵抗素子を構成する層の間で相互拡散が発生することがある。この相互拡散は、磁気抵抗素子の特性を劣化させる。

例えば、特開2000-20922号公報（特許文献1）は、自由層を構成するハード強磁性層とソフト強磁性層との間の相互拡散の問題を指摘している。特に問題になるのは、ソフト強磁性層に含まれるNiがハード強磁性層に拡散することである。Niのハード強磁性層への拡散は、磁気抵抗素子の特性を劣化させる。特許文献1は、ハード強磁性層とソフト強磁性層との間に、相互拡散を防止

する非磁性元素の酸化膜又は窒化膜を設けることを開示している。

ただし、このような酸化物等でハード強磁性層とソフト磁性層を分断すると、それらの間に存在する直接交換相互作用が失われるため、その磁氣的結合が極端に弱くなる場合がある。どんなに拡散防止層を薄くしようとも自由強磁性層の保磁力が大きくなり、全体の磁化回転の急峻性が失われてしまう恐れがある。

【0011】

関連する技術として、Zongzhi Zhangらは、アプライド・フィジックス・レターズ（非特許文献1）において、固定強磁性層とトンネル絶縁層との間に FeO_x 、 CoFeO_x などの強磁性元素の酸化物層を形成して、高温熱処理後でも高いMR比を示すTMR素子を報告している。ところが、この方法では強磁性元素の酸化物層がMR比を低下させること、接合抵抗を増大させてしまうなどの問題がある。この原因は強磁性元素の酸化物、たとえば CoO_x は反強磁性絶縁体であり、スピンの依存しないリーク電流やトンネル電子のスピン散乱を引き起こす特性の悪いトンネル障壁として機能してしまうためである。さらに、これらCo、Fe、Niの酸化物である CoO_x 、 FeO_x 、 NiO_x は、酸化物生成自由エネルギーが高く不安定であり、 $300^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ で分解してしまい、 400°C 付近までの耐熱性を得ることが難しい。

【0012】

また、他の関連する技術として、特開2001-237471号公報（特許文献2）は、スピンバルブGMR素子において、固定強磁性層及び自由強磁性層に酸化物磁性層を挿入することにより固定強磁性層の交換結合の熱安定性及び磁性層の高抵抗化によるMR比を向上する技術を開示している。酸化物磁性層として鉄酸化物を主成分とする Fe_3O_4 や CoFe_2O_4 、さらに、これらにSi、Al、B、N、Y、Laなどを添加した酸化物磁性層を用いることを主張している。このような面内方向に電流を流すスピンバルブGMR素子においては、これら固定強磁性層が高抵抗となることでスピンバルブ素子の非磁性層以外への電流分流を防止し、MR比を高くできるという利点がある。しかし、各層に垂直な方向へ電流を流し、且つ、トンネル絶縁層を流れるトンネル電流の磁気抵抗効果が重要なTMR素子では、このようなMR比増大効果は見込めない。逆に、このよ

うな酸化物磁性層は、TMR素子の場合においては、トンネル磁気抵抗に寄与しない付加抵抗として機能するため、全素子抵抗が増大し、S/N比が減少して問題となる。

【0013】

特開2002-158381号公報（特許文献3）は、Mnを含む反強磁性体からMnが固定強磁性層に拡散する問題を指摘している。特許文献3は、固定強磁性層を、2つの強磁性層と、該強磁性層の間に介設された絶縁層又はアモルファス磁性層（拡散防止層）とで形成することにより、Mnの固定強磁性層への拡散を防止する技術を開示している。

ただし、このような拡散防止層では金属強磁性層を拡散防止層で分断してしまうため以下に述べるような問題が生じる恐れがある。この拡散防止層として酸化物からなる絶縁層を用いたとき、拡散防止層の抵抗がトンネル磁気抵抗に対して直列に加わるため付加抵抗となる。そうするとTMR素子の出力のS/N比が低下する。さらに拡散防止層として非磁性元素の酸化物の絶縁層を用いると、いくら拡散防止層を薄くしても分断された二つの強磁性層に働く磁氣的結合は極端に弱くなり、固定強磁性層の磁化が一方向へ固定されなくなる。拡散防止層が強磁性元素の酸化物を含む絶縁層の場合であっても、スピネル構造である（CoFe₂）O₄（コフェライト）やFe₃O₄（マグネタイト）、 γ -Fe₂O₃（マグヘマタイト）が含まれるFe_{3-x}O₄（0<x<1/3）のみが強磁性を示し、それ以外の強磁性元素の酸化物は反強磁性体か常磁性体である。また、拡散防止層がスピネル酸化物強磁性体であっても、前記のように高温において酸素が抜けやすい熱的不安定性の問題がある。

また、アモルファス磁性層は、非平衡な状態であり、一般に、熱を与えるとより安定な状態（周辺の膜の材料も含めた結晶化など）へ変化する傾向にあり、その傾向は材料に大きく依存する。そのため、アモルファスであることで拡散防止に効果があるとは必ずしもいえない。

【0014】

以上のように、特許文献や非特許文献にあるような従来技術における非磁性元素の酸化物層や強磁性元素の酸化物層を挿入した磁気抵抗素子では、MR特性の

劣化や、熱安定性の低さ、酸化物層を挿入したことによる付加抵抗の増大、それに伴う S/N 比の低下、酸化物層が分断した 2 つの強磁性層の間の強磁性結合の著しい低下の問題がある。従って、これらの問題の解決と拡散物の拡散防止を同時に達成することが必要であった

【0015】

本発明者らは、400℃付近の熱処理による TMR 素子の熱劣化のメカニズムを調べた結果、特に、高温で自由強磁性層の Ni がトンネル絶縁層（トンネルバリア）へ拡散すること、及び、反強磁性層を構成する Mn がトンネル絶縁層へ拡散することが原因であることを見出した。Ni 及び Mn は、比較的に低い温度によって拡散するため、Ni 及び Mn の拡散によるトンネル絶縁層の劣化問題は重大である。

【0016】

TMR 素子の特性を損なわず、且つ、より安定して、高温で自由強磁性層の Ni がトンネル絶縁層（トンネルバリア）へ拡散することを防止する技術が求められている。反強磁性層を構成する Mn がトンネル絶縁層へ拡散することを防止する技術が望まれている。

【0017】

【特許文献1】

特開 2000-20922 号公報

【特許文献2】

特開 2001-237471 号公報

【特許文献3】

特開 2002-158381 号公報

【非特許文献1】

Zongzhi Zhang, Susana Cardoso, P. P. Freitas, P. Wei, N. Barradas, and J. C. Soares, Applied Physics Letters, 78, 2911 (2001)

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、熱的安定性（熱処理耐性）を、向上させることが可能な磁気抵抗素子及び磁気抵抗素子の製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、固定強磁性層及び自由強磁性層内の磁氣的結合及び電氣的結合を維持しつつ、各層に含まれる元素、特に、Ni 及び Mn が、トンネル絶縁層へ拡散することを防止することが可能な磁気抵抗素子及び磁気抵抗素子の製造方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、高性能化や信頼性の向上、製造コストの低減が可能な磁気抵抗素子及び磁気抵抗素子の製造方法を提供することにある。

【0019】**【課題を解決するための手段】**

以下に、[発明の実施の形態]で使用される番号・符号を用いて、課題を解決するための手段を説明する。これらの番号・符号は、[特許請求の範囲]の記載と[発明の実施の形態]との対応関係を明らかにするために括弧付きで付加されたものである。ただし、それらの番号・符号を、[特許請求の範囲]に記載されている発明の技術的範囲の解釈に用いてはならない。

【0020】

従って、上記課題を解決するために、本発明の磁気抵抗素子は、反強磁性層（5）と、固定強磁性層（20）と、トンネル絶縁層（9）と、自由強磁性層（21）とを具備する。

固定強磁性層（20）は、反強磁性層（5）に接合され、固定される固定自発磁化を有する。トンネル絶縁層（9）は、固定強磁性層（20）に接合され、非磁性である。自由強磁性層（21）は、トンネル絶縁層（9）に接合され、反転可能な自由自発磁化を有する。

そして、固定強磁性層（20）は、反強磁性層（5）を構成する材料の少なくとも一種がトンネル絶縁層（9）へ拡散することを防止する機能を有する第1複合磁性層（6）を備える。

【0021】

上記の磁気抵抗素子において、反強磁性層（5）は、Mnを含む。そして、第

1 複合磁性層 (6) は、その M_n がトンネル絶縁膜 (9) へ拡散することを防止する機能を有する。

【0022】

上記の磁気抵抗素子において、第1複合磁性層 (6) は、酸化されていない強磁性材料と、その強磁性材料と比較して酸素に対する結合のしやすさが同等以上である材料の酸化物とを備える。

【0023】

上記の磁気抵抗素子において、その強磁性材料は Co を主成分として含む。

【0024】

上記の磁気抵抗素子において、第1複合磁性層 (6) は全てアモルファス相 (32)、又は、アモルファス相 (32) と結晶相 (33) とで構成される。

【0025】

上記の磁気抵抗素子において、結晶相 (33) は複数の結晶質領域を含む。そして、その複数の結晶質領域は、第1複合磁性層 (6) の厚み方向に、第1複合磁性層 (6) を貫通している。

【0026】

上記の磁気抵抗素子において、第1複合磁性層 (6) 中のアモルファス相 (32) の組成式は、 $D_Z M_{1-Z} O_X$ ($0.6 \leq Z \leq 0.9$ 、 $X > 0$) である。ただし、その D は、 Co 、 Fe 及び Ni のうちの少なくとも一つである。その M は、 Ta 、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Ce のうちの少なくとも一つである。

【0027】

上記の磁気抵抗素子において、第1複合磁性層 (6) は、その強磁性材料で形成された複数の結晶粒 (35) を含む。そして、複数の結晶粒 (35) の各々は、互いに酸化物 (34) により隔てられている。また、複数の結晶粒 (35) のうちの一部は、隣り合う他の結晶粒 (35) と接触している。

【0028】

上記の磁気抵抗素子において、酸化物 (34) は、 Al 、 Si 、 Mg 及び Ti のうちの少なくとも一の元素の酸化物を含む。

【0029】

上記の磁気抵抗素子において、第1複合磁性層(6)は、その強磁性材料で形成された複数の結晶粒(35a)を含む。そして、複数の結晶粒(35a)の各々は、互いに酸化物(34a)により隔てられている。また、第1複合磁性層(6)の厚み方向に、第1複合磁性層(6)を貫通している。

【0030】

上記の磁気抵抗素子において、複数の結晶粒(35a)のうちの一部は、隣り合う他の結晶粒(35a)と接触している。

【0031】

上記の磁気抵抗素子において、酸化物(34a)は、Al、Si、Mg、Ti、Ta、Hf、Zr、Nb及びCeのうちの少なくとも一の元素の酸化物を含む。

【0032】

上記の磁気抵抗素子において、酸化物(34、34a)は、厚さが複数の結晶粒(35、35a)の粒径よりも薄い。

【0033】

上記の磁気抵抗素子において、酸化物(34、34a)は、厚さが2nm以下である。

【0034】

上記の磁気抵抗素子において、複数の結晶粒(35、35a)は、平均粒径が10nm以下である。

【0035】

上記の磁気抵抗素子において、複数の結晶粒(35、35a)同士は磁氣的に強磁性結合が保たれている。

【0036】

上記の磁気抵抗素子において、固定強磁性層(20)は、第1金属強磁性層(7a)と、第2金属強磁性層(7b)とを更に含む。そして、第1複合磁性層(6)は、第1金属強磁性層(7a)と第2金属強磁性層(7b)との間に介設されている。

【0037】

上記の磁気抵抗素子において、第1複合磁性層(6)の比抵抗は、 $10\mu\Omega\text{cm}$ 以上 $3000\mu\Omega\text{cm}$ 以下である。

【0038】

上記の磁気抵抗素子において、自由強磁性層(21)は、自由磁性層(21)を構成する材料の少なくとも一種がトンネル絶縁層(9)へ拡散することを防止する機能を有する第2複合磁性層(15)を備える。

【0039】

上記の磁気抵抗素子において、自由強磁性層(21)は、Niを含む。そして、複合磁性層(15)は、そのNiがトンネル絶縁膜(9)へ拡散することを防止する機能を有する。

【0040】

上記の磁気抵抗素子において、自由強磁性層(21)は、金属強磁性層(8)と、ソフト磁性層(10)とを更に備える。

ただし、金属強磁性層(8)は、一方の界面をトンネル絶縁層(9)に接合され、他方の界面を複合磁性層(15)に接合されている。ソフト磁性層(10)は、そのNiを含み、複合磁性層(15)における金属強磁性層(8)との界面とは反対側の界面に接合されている。

【0041】

上記の磁気抵抗素子において、固定強磁性層(20)は、非磁性層(14)と、非磁性層(14)を介して磁氣的に反強磁性的に結合した2層の強磁性層(6及び7)とを備える。

【0042】

上記の磁気抵抗素子において、自由強磁性層(21)は、非磁性層(13)と、非磁性層(13)を介して磁氣的に反強磁性的に結合した2層の強磁性層(8及び15)とを備える。

【0043】

上記課題を解決するために、本発明の磁気抵抗素子の製造方法は、(a)～(d)ステップを具備する。

(a)ステップは、基板(1)の上面側に、Mnを含む反強磁性層(5)を形成

する。(b)ステップは、反強磁性層(5)の上に、固定される固定自発磁化を有する固定強磁性層(20)を形成する。ここで、固定強磁性層(20)は、そのMnがトンネル絶縁層(9)へ拡散することを防止する機能を有する第1複合磁性層(6)を備える。(c)ステップは、固定強磁性層(20)の上に、絶縁性で非磁性のトンネル絶縁層(9)を形成する。(d)ステップは、トンネル絶縁層(9)の上に、反転可能な自由自発磁化を有する自由強磁性層(21)を形成する。

そして、第1複合磁性層(6)は、酸化されていない強磁性材料を主成分とし、その強磁性材料と比較して酸素に対する結合のしやすさが同等以上である材料の酸化物を副成分として形成する。

【0044】

上記の磁気抵抗素子の製造方法において、(b)ステップは、(b1)ステップを備える。(b1)ステップは、Co、Ni及びFeのうちの少なくとも1つの強磁性材料と、Al、Si、Mg、Ti、Ta、Hf、Zr、Nb及びCeのうちの少なくとも一つの非磁性材料とを含むターゲットを用い、不活性ガスと酸素ガスの混合雰囲気中で反応性スパッタ法により第1複合磁性層(6)を形成する。

【0045】

上記の磁気抵抗素子の製造方法において、その反応性スパッタのときの不活性ガス流量に対する酸素流量の比は0.2以下である。

【0046】

磁気抵抗素子としてのTMR素子の耐熱性を向上するためには、MnやNiなどの拡散しやすい材料を含む層(5、10)とトンネル絶縁層(9)との間に拡散防止層(6)を設け、拡散防止層(6)とトンネル絶縁層(9)の間にはこれらの材料を含まない構造が有効である。本発明の拡散防止層(6)に含まれる酸化物層は、これらの拡散防止に有効である。その酸化物層は、非酸化物に比べて熱安定性が高く高密度であり、格子欠陥の生成エネルギーが大きい。故に磁性原子の酸化物層に対する拡散係数は小さい。加えてMnは酸素と結合し易い性質があり、酸化物層が存在するとその層でMnが酸素と安定に結合し、捕獲される

性質を持つため、Mn拡散防止には特に効果的である。

複合磁性層（6）（＝拡散防止層）中の強磁性材料はその殆どが金属状態であり、この金属強磁性材料によって複合磁性層（6）と固着される上下の層との大きな磁氣的結合を保ち、且つ導電性も保つことができる。そして複合磁性層（6）中に含まれる非磁性酸化物（＝酸化物層）によってMnが捕獲され、Mn拡散が防止される。ここで、非磁性酸化物を構成する材料は強磁性材料にくらべて酸素と結合し易いことが好ましい。酸素が、強磁性材料と結合して強磁性材料が酸化されることを防備するためである。また、その非磁性酸化物は400℃付近でも安定であることが好ましい。400℃でもMn捕獲の効果を得るためである。そのような材料として、強磁性材料のCo、Fe、Niよりも酸素と結合し易く、400℃付近でもその酸化物が安定な非磁性材料であるTa、Hf、Zr、Nb、Ce、Al、Si、Mg、Tiを用いることが好ましい。これらの非磁性材料は、強磁性材料に比べて酸化物生成エネルギーが低く、酸素と結合しやすいからである。

【0047】

なお、本発明の磁気抵抗素子の構造や作製方法は磁気抵抗素子としてのTMR素子に限ったことではなく、トンネル絶縁層を非磁性導電層に変えてスピバルブGMR素子にした場合においても、同様に非磁性導電層へのMn及びNi拡散防止効果が生じて、スピバルブGMR素子の耐熱性が向上する。

【0048】

【発明の実施の形態】

以下、本発明である磁気抵抗素子及び磁気抵抗素子の製造方法の実施の形態について、添付図面を参照して説明する。

まず、本発明である磁気抵抗素子の実施の形態の構成について説明する。

図1は、本発明である磁気抵抗素子の実施の形態の構成を説明する図である。磁気抵抗素子23は、基板1上に、配線としての下地層24と表面層25との間に設けられ、クロスポイントセル型のMRAMのメモリセルに適用されている。

【0049】

下地層24は、バッファ層4、下部電極層3及び下部電極シード層2を備え、

磁気抵抗素子 23 を下部電極層 3 に電氣的に接続する。

バッファ層 4 は、その上に設けられる反強磁性層 5 の配向を制御し、反強磁性層 5 の反強磁性相を安定化するために設けられる。バッファ層 4 は、典型的には、NiFe、CoFe で形成される。下部電極層 3 は、磁気抵抗素子 23 に対する配線である。下部配線層 3 は、典型的には、Al₉₀Cu₁₀ で形成されている。下部電極シード層 2 は、その上に設けられる下部電極層 3 及びバッファ層 4 の配向を制御する。下部電極シード層 2 は、典型的には Ta、Cr で形成される。

【0050】

表面層 25 は、電極コンタクト層 11 及び上部電極層 12 を備え、磁気抵抗素子 23 を上部電極層 12 に電氣的に接続する。

電極コンタクト層 11 は、上部電極層 12 と磁気抵抗素子 23 とを電氣的に接続する。電極コンタクト層 11 は、典型的には、TiN、Ta、Ru、W、Zr、及び Mo で形成される。上部電極層 12 は、磁気抵抗素子 23 に対する配線である。上部電極層 12 は、典型的には、Al₉₀Cu₁₀ で形成されている。

【0051】

MRAM のメモリセルとして機能する磁気抵抗素子 23 は、下地層 24 上に設けられ、反強磁性層 5、固定強磁性層 20、トンネル絶縁層 9、自由強磁性層 21 を備える。磁気抵抗素子 23 の固定強磁性層 20、トンネル絶縁層 9、及び自由強磁性層 21 は、磁気トンネル接合を構成する。

【0052】

固定強磁性層 20 は、固定された固定自発磁化を有し、複合磁性層 6 及び金属強磁性層 7 を備える。

金属強磁性層 7 は、スピン分極率の高い金属強磁性合金、典型的には、CoFe で形成される。CoFe 合金は、磁氣的に比較的ハードな（すなわち、保磁力が大きい）強磁性体である。後述されるように、固定強磁性層 20 の自発磁化は、反強磁性層 5 からの交換相互作用によって固定される。

第 1 複合磁性層としての複合磁性層 6 は、反強磁性層 5 を構成する材料の少なくとも一種（例示：Mn）がトンネル絶縁層 9 へ拡散することを防止する機能を

有する。複合磁性層 6 は、酸化されていない強磁性材料と、強磁性材料と比較して酸素に対する結合のしやすさが同等以上である材料の酸化物とを備える。詳細は、後述する。

【0053】

自由強磁性層 21 は、その自発磁化が反転可能であり、且つ、該自発磁化の向きが、固定強磁性層 20 の自発磁化と平行 (parallel)、又は反平行 (antiparallel) のいずれかを向くように形成されている。自由強磁性層 21 の自発磁化は反転可能であり、磁気抵抗素子 23 は、1 ビットのデータを自由強磁性層 21 の自発磁化の向きとして記憶する。自由強磁性層 21 は、金属強磁性層 8 及びソフト磁性層 10 を備える。

【0054】

金属強磁性層 8 は、スピン分極率の高い金属強磁性合金、典型的には、Co、CoFe 等の Co を含む強磁性体で形成される。CoFe 合金は、磁氣的に比較的ハードな強磁性体である。

ソフト磁性層 10 は、Ni を含む強磁性体、典型的には、磁化が小さく軟磁性を示す NiFe 等の Ni を含む強磁性体 (Ni 合金) で形成される。一般に、Ni を含む強磁性体は、比較的磁氣的にソフト (すなわち、保磁力が小さい) である。

このような自由強磁性層 21 の構造は、磁気トンネル接合の磁気抵抗変化率 (MR 比) を大きくしながら、自由強磁性層の自発磁化の反転を容易にすることを可能にする。

【0055】

トンネル絶縁層 9 は、トンネル電流が流れる程度に薄い非磁性の絶縁体で形成される。トンネル絶縁層 9 は、典型的には、AlO_x、AlN_x、MgO_x で形成され、その厚さは、磁気抵抗素子 23 に求められる抵抗に応じて設定され、典型的には 1.2 ~ 2 nm である。トンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果) により、トンネル絶縁層 9 の厚さ方向の抵抗値は、固定強磁性層 20 の自発磁化と自由強磁性層 21 の自発磁化とが、平行であるか、反平行によって異なる。トンネル絶縁層 9 の厚さ方向の抵抗値によって磁気抵抗素子 23 に記憶されているデータの

判別が可能である。

【0056】

反強磁性層 5 は、Mn を含む反強磁性体 (Mn 系合金)、典型的には、PtMn 及び IrMn で形成される。反強磁性層 5 は、その直上に接合される固定強磁性層 20 に交換相互作用を及ぼし、固定強磁性層 20 の自発磁化を固定する。

【0057】

複合磁性層 6 について、更に説明する。

従来の技術に記述されているように、反強磁性層 5 に含まれる Mn がトンネル絶縁層 9 に拡散することは、磁気トンネル接合の MR 比を劣化する点で好ましくない。反強磁性層 5 に含まれる Mn のトンネル絶縁層 9 への拡散を防止するためには、図 1 に示すように、固定強磁性層 20 は、複合磁性層 6 と金属強磁性層 7 とで形成されていることが好適である。

【0058】

複合磁性層 6 は、反強磁性層 5 の上 (トンネル絶縁層 9 側) に形成され、後述されるように、反強磁性層 7 の Mn がトンネル絶縁層 9 に拡散することを防止する。金属強磁性層 7 は、その上に設けられる。このとき、金属強磁性層 7 は、スピントラnsfer 率がよく、熱的に安定で拡散しづらい Co を主成分とする金属強磁性合金を用いることが望ましい。Co を主成分とする金属強磁性合金で形成されることにより、金属強磁性層 7 は、磁氣的にハードになる。また、Ni が無い (又は少ない) ので、拡散の恐れが無い。ただし、「Co を主成分とする」とは、金属強磁性合金を構成する構成の中で、最も原子パーセントが高いものが Co であることを意味している。

【0059】

この構造の利点として、固定強磁性層 20 の膜厚を薄くし、且つ磁気抵抗素子を構成する層の数を少なくすることができる。トンネル絶縁層 9 (トンネルバリア) の界面に金属強磁性層 7 を用いることによって高 MR 比が得られる。また、固定強磁性層 20 は、金属強磁性層 7 の内部に複合磁性層 6 が挿入された構成でも良い。それを図 2 に示す。

図 2 は、本発明である磁気抵抗素子の実施の形態の他の構成を説明する図であ

る。ここでは、固定強磁性層 20 は、金属強磁性層 7a と金属強磁性層 7b との間に、複合磁性層 6 が挿入された三層構造で構成されている。この場合も、同様の効果を得ることが出来る。

【0060】

複合磁性層 6 は、金属的な導電性を示すことを特徴とし、その比抵抗が、複合磁性層 6 の厚みを相当程度に厚くしてもトンネル磁気抵抗に比べて全く無視できる程度であることが好ましい。そのような値として、 $10\mu\Omega\text{cm}$ 以上 $3000\mu\Omega\text{cm}$ 以下の範囲とすることが好ましい。

【0061】

複合磁性層 6 は、酸化されていない金属強磁性体を主成分とし、該金属強磁性体よりも酸素と結合しやすく、且つ、非磁性の元素の酸化物を副成分として混合された複合体薄膜で形成されている。このような複合磁性層 6 は、金属的な導電性と強磁性とを保持しつつ、Mn の拡散を防止することができる構造を有している。複合磁性層 6 を構成する金属強磁性体としては、典型的には CoFe が例示され、酸化物としては、 TaO_x 、 HfO_x 、 NbO_x 、 ZrO_x 、 CeO_x 、 AlO_x 、 MgO_x 、 SiO_x 及び TiO_x が例示される。これらの非磁性元素は、強磁性元素 Fe、Co、Ni に比べて酸化物生成自由エネルギーが低く、酸化されやすい。複合磁性層 6 に使用される強磁性材料としては、Co、及び Co を主成分とする金属強磁性合金が使用されることが望ましい。Co、及び Co を主成分とする金属強磁性合金は、スピン分極率が高く、酸化されにくく、且つ、熱的に安定で拡散しづらい。

【0062】

複合磁性層 6 が酸化されていない金属強磁性体を主成分とすることは、複合磁性層 6 が導電性と強磁性とを発現する上で重要である。複合磁性層 6 が金属的な導電性を有することは、読み出し動作の SN 比を向上させる。複合磁性層 6 が強磁性を有することは、反強磁性層 5 の交換相互作用を金属強磁性層 7 に到達させ、複合磁性層 6 と金属強磁性層 7 との両方を固定強磁性層 20 として機能させる役割を果たす。複合磁性層 6 を構成する金属強磁性体の酸化を防止するために、複合磁性層 6 を構成する酸化物としては、該金属強磁性体よりも酸化されやすい

非磁性元素の酸化物が使用される。

【0063】

複合磁性層 6 は、構成材料やその作製方法（例示：非磁性元素と金属強磁性元素の組成比、酸化物を構成する非磁性元素の原子半径など）に応じて、図 3～図 5 のいずれかの構造をとる。

図 3 は、複合磁性層 6 の第一の形態の断面を示す図である。金属強磁性体へ金属強磁性体に比べてその原子半径が大きい材料の酸化物を高濃度に混ぜた場合、複合磁性層 6 の構造は全てアモルファス相、又は、アモルファス相と柱状結晶質相（結晶質領域）とで構成されたような構造にすることができる。図 3 は、アモルファス相 32 と柱状結晶質相 33 とを含む構造である。複合磁性層 6 がこのような構造をとるのは、原子半径が大きい非磁性元素により、金属強磁性体の結晶化が阻害されることによると考えられる。

【0064】

柱状結晶質相 33 は、アモルファス相 32（アモルファスの膜）中に存在する複数の柱状の結晶質の領域である。柱状結晶質相 33 は、複合磁性層 6 の厚み方向に複合磁性層 6 を貫通している。個々の柱状結晶質相 33 は、互いにアモルファス相 32 により隔てられている。

【0065】

アモルファス相 32 の内部では、強磁性金属クラスターが大部分を占め、所々非磁性酸化物のクラスターがランダムに混合されたような状態である。そして、複合磁性層 6 中にランダムに存在する非磁性酸化物のクラスターによって Mn が捕獲され、複合磁性層 6 中の大部分を占める強磁性金属によって磁氣的結合と導電性が確保される。

【0066】

複合磁性層 6 中のアモルファス相 32 の組成は、 $DZM_{1-Z}OX$ という組成式を持つ。ただし、D は、Co、Fe 及び Ni の少なくとも一つである。また、M は、Ta、Hf、Zr、Nb 及び Ce の少なくとも一つである。そして、Z は、 $0.6 \leq Z \leq 0.9$ の組成比より構成される ($X > 0$)。また、柱状結晶質相 33 の領域には強磁性金属が偏析しており、この領域は上下層との磁氣的結合や

電氣的結合の向上に寄与する。

例えば、複合磁性層 6 を構成する金属強磁性体として CoFe が使用されるときには、複合磁性層 6 に含まれる酸化物として TaO_x 、 HfO_x 、 ZrO_x 、 NbO_x 及び CeO_x が使用される場合に図 3 に示されているような構造をとる。

【0067】

図 4 は、複合磁性層 6 の第二の形態の断面を示す図である。金属強磁性体を構成する元素の原子半径よりも酸化物を構成する非磁性元素の原子半径の方が小さい場合、金属強磁性体の粒状結晶である複数の強磁性金属結晶粒 35 と、強磁性金属結晶粒 35 の粒界に酸化物が析出して形成された非磁性酸化物 34 とで構成される構造となる。このような構造を有する材料は、グラニュー合金と呼ばれることがある。ただし、複数の強磁性金属結晶粒 35 のうちの一部の結晶粒は、完全に孤立しておらず、隣接する他の結晶粒のうちの一つ以上の結晶粒と直接接触しているか、又は、非磁性酸化物 34 に存在するピンホールなどを介して隣接する強磁性金属結晶粒 35 に接触している。

【0068】

このような構造では、強磁性金属結晶粒 35 同士は磁氣的に結合しているため、複合磁性層 6 はソフト強磁性を示し、且つ、金属的な導電性を示す。この構造では、強磁性材料が Co 、 Fe 及び Ni の少なくとも一つである場合、非磁性材料は、 Al 、 Si 、 Mg 及び Ti に例示される。

例えば、複合磁性層 6 を構成する金属強磁性体として CoFe が使用されるときには、複合磁性層 6 は、酸化物として AlO_x 、 SiO_x 、 MgO_x 、及び TiO_x が使用される場合に図 4 に示されているような構造をとる。

【0069】

図 6 は、複合磁性層 6 の第三の形態の断面を示す図である。この複合磁性層 6 は、金属強磁性体の粒状結晶である複数の柱状の強磁性金属結晶粒 35a と、強磁性金属結晶粒 35a の粒界に酸化物が析出して形成され非晶質の非磁性酸化物 34a とで構成される構造となる。ただし、複数の強磁性金属結晶粒 35a は、複合磁性層 6 の厚み方向に、複合磁性層 6 を貫通している。すなわち、複合磁性

層 6 の膜面に垂直な方向について、複数の強磁性金属結晶粒 35 a は、いずれも非磁性酸化物 34 a によって分断されていない。

【0070】

このような構造は、非磁性材料を強磁性材料に低濃度で混合させたり、また第二の形態の複合磁性層 6 において、その層の厚みを複合磁性層 6 の強磁性金属結晶粒 35 の大きさより薄くした場合に得られる。非磁性酸化物 34 a は、Al、Si、Mg、Ti、Ta、Hf、Zr、Nb 及び Ce のうちから選ばれた元素の酸化物である。この場合、非磁性酸化物 34 a は、強磁性金属結晶粒 35 a の結晶粒界に偏析する。強磁性金属結晶粒 35 a は、複合磁性層 6 の膜面に垂直な方向には分断されていない。しかし、Mn 拡散は、結晶粒界（非磁性酸化物 34 a）を経路とする拡散の寄与が大きいため、複合磁性層 6 の Mn 拡散防止効果は十分生じる。ただし、複数の強磁性金属結晶粒 35 a のうちの一部の結晶粒は、完全に孤立しておらず、隣接する他の結晶粒のうちの一つ以上の結晶粒と直接接触しているか、又は、非磁性酸化物 34 a に存在するピンホールなどを介して隣接する強磁性金属結晶粒 35 a に接触している。

【0071】

複合磁性層の第二及び第三の形態に共通して、その非磁性酸化物 34 (a) の厚さは、強磁性金属結晶粒 35 (a) 同士の電氣的及び磁氣的結合を保つため、強磁性金属結晶粒 35 (a) の粒径よりも薄いことが望ましく、2 nm 以下とすることがより好ましい。この場合、複数の強磁性金属結晶粒 35 (a) の平均粒径は 10 nm 以下が好ましい。また、強磁性金属結晶粒 35 (a) が磁氣的及び電氣的に完全に孤立してしまわないように粒径が 3 nm 以上であることが好ましい。これら非磁性酸化物 34 (a) の厚さや強磁性金属結晶粒 35 (a) の大きさは、複合磁性層 6 に用いる強磁性材料に混合する非磁性材料の比や、複合磁性層 6 の成膜条件（成膜時にドーピングする酸素のようなガスの流量）によって制御することができる。本発明の複合磁性層中の複数の結晶粒同士は磁氣的に強磁性結合が保たれている。

【0072】

図 3 ～図 5 のいずれの構造をとる場合にも、複合磁性層 6 は、その内部に含ま

れる非磁性酸化物の緻密性によって拡散を防止する構造を有している。更に、酸化物を含んで構成される複合磁性層 6 は、酸素に対して結合しやすい Mn をトラップする作用を有している。すなわち、酸化物を含んで構成されている複合磁性層 6 に Mn が拡散すると、拡散した Mn は、酸素と結合して安定化されて複合磁性層 6 に固定される。更に、複合磁性層 6 は、通常の金属強磁性層が有するような結晶粒界をほとんど持たないか、又、その結晶粒界が酸化物によって占められており、高速拡散経路が低減されているため、拡散防止性が高い。これらの作用により、複合磁性層 6 は、固定強磁性層 20 内での磁氣的及び電氣的な結合を分断することなく、Mn のトンネル絶縁層 9 への拡散を有効に防止できる性質を有する。このような特性は、従来の酸化物拡散防止層によっては得られない。

【0073】

自由強磁性層 21 に使用される Ni の拡散に対しては、自由強磁性層 21 中に複合磁性層 6 と同じ複合磁性層 15 を挿入することで Ni 拡散を防止することができる。それを示したのが図 11 である。

図 11 は、本発明である磁気抵抗素子の実施の形態の更に他の構成を説明する図である。これは、複合磁性層 6 が無く、金属強磁性層 8 とトンネル絶縁層 9 との間に複合磁性層 15 を自由強磁性層 21a の一部として設けた点で、図 1 と異なる。その他は、図 1 で説明した通りである。

この場合の複合磁性層 15 も複合磁性層 6 と同じ構成である。複合磁性膜 6 同様、複合磁性層 15 の拡散防止性能により、Ni の拡散が防止される。すなわち、図 11 に示されている構造は、MR 比を高くしながら、Ni のトンネル絶縁層 9 への拡散を防止できる点で好適である。

【0074】

このように本発明の磁気抵抗素子 23 は、固定強磁性層 20 及び自由強磁性層 21 に、それぞれ複合磁性層 6 及び複合磁性層 15 を拡散防止層として挿入している。そのため、挿入した複合磁性層 6 及び複合磁性層 15 による飽和磁化の増大の問題が生じる場合が考えられる。これを解決するには、それぞれ図 12 及び図 13 に示す構成を導入すれば良い。

【0075】

図 12 は、本発明である磁気抵抗素子の実施の形態の別の構成を説明する図である。固定強磁性層 20 については、図 12 に示すように複合磁性層 6 を含む固定磁性層 20 中に、非磁性層 14 を介して磁氣的に反強磁性的に結合した金属強磁性層 7 を含むようにすることで解決できる。

図 13 は、本発明である磁気抵抗素子の実施の形態の更に別の構成を説明する図である。自由強磁性層 21 については、図 13 に示すように複合磁性層 15 を含む自由強磁性層中に非磁性層 13 を介して磁氣的に反強磁性的に結合した金属強磁性層 8 を含むようにすることで解決できる。

非磁性層 14 及び 13 は、複合磁性層 6 と金属強磁性層 7、及び、複合磁性層 15 と金属強磁性層 8 のそれぞれを、反強磁性的に強く結合させる性質を有する材料、典型的には Cu、Cr、Rh、Ru、RuO_x で形成される。

【0076】

非磁性層 14 の作用により、固定強磁性層 20 を、2 つの強磁性層（複合磁性層 6 と金属強磁性層 7）と、該強磁性層の間に挟まれ、該強磁性層を反強磁性的に結合する非磁性層 14 とで構成することにより、固定強磁性層 20 の実効的な磁化が低減される。

【0077】

また、非磁性層 13 の作用により、自由強磁性層 21 を、2 つの強磁性層（複合磁性層 15 と金属強磁性層 8）と、該強磁性層の間に挟まれ、該強磁性層を反強磁性的に結合する非磁性層 13 とで構成することにより、自由強磁性層 21 の実効的な磁化、ひいては、反磁場を減少させることができる。反磁場が低減されることで、自由強磁性層 21 の反転磁場（保磁力）が低減される。したがって、図 13 に示された構造は、MR 比を高くし、Ni のトンネル絶縁層 9 への拡散を防止し、更に、自由強磁性層 21 をソフトにすることが可能である。

【0078】

図 13 の構造において、十分にソフトな自由強磁性層 21 が得られる場合には、ソフト強磁性層 10 は設けないことも可能である。ソフト強磁性層 10 を排除することにより、Ni を自由強磁性層 21 から排除し、Ni の拡散による悪影響を根本的に回避することができる。

【0079】

次に、本発明である磁気抵抗素子の製造方法について説明する。実施の形態の構成について説明する。図1に示した素子構成の磁気抵抗素子としてのTMR素子は、高真空スパッタ装置を用いて成膜した。ただし、成膜する各膜（層）に対応して、スパッタ放電のアルゴン圧は5～10mTorrの範囲で、ターゲット電圧は300～500Vの範囲で最適値に設定している。

【0080】

まず、基板1として表面酸化膜付きのSi単結晶基板を準備する。そして、下部電極シード層2として、Taを3nm基板上に形成する。次に、下部電極シード層2上に、下部電極層3として、Cuを50nm形成する。続いて、下部電極層3上に、バッファ層4として、Taを15nm、さらにCo₉₀Fe₁₀を3nm成膜する。これらはその上に成膜する反強磁性層5の反強磁性相への配向を促進させるような機能を持ち、反強磁性層5の膜との組み合わせにより決定される。

【0081】

次に、バッファ層4上に、反強磁性層5として、Pt₄₉Mn₅₁を30nm成膜する。他の反強磁性層5として熱安定性に優れたNiMnやIrMnを用いても良い。続いて、反強磁性層5の上に、Mn拡散防止層として複合磁性層6を4nm成膜する。複合磁性層6の作製方法の詳細は後述する。次に、複合磁性層6上に、金属強磁性層7としてCo₉₀Fe₁₀を5nm形成する。続いて、金属強磁性層7の上にトンネル絶縁層9として、Alを2nm成膜後に酸素雰囲気中でプラズマ酸化（高周波プラズマ酸化法）することによりAlO_x形成する。なおトンネル絶縁層9はAlN_xや、MgO_xなどでもよい。

【0082】

次に、トンネル絶縁層9上に、金属強磁性層8として、Co₉₀Fe₁₀を2.5nm成膜する。続いて、ソフト磁性層10として、NiFeを7.5nm形成する。次に、ソフト磁性層10上に電極コンタクト層11としてTaを30nm形成する。その後、試料をチャンバーより取り出し、フォトリソグラフィーとエッチング、層間絶縁膜の成膜を行って接合部パターンや接合部へのコンタクト

ホールを形成する。試料を上部電極成膜装置内に搬入し真空に引き、コンタクト部表面をA r エッチングでクリーニングした上に、C u を 300 nm 形成する。その後、チャンバーより取り出しフォトリソグラフィー及びエッチングにより上部電極 12 のパターンを形成する。

以上により、磁気抵抗素子としての TMR 素子が完成する。

【0083】

複合磁性層 6（複合磁性層 15 も同様）は、酸素ガスを含むスパッタガスを用いた反応性スパッタによって形成可能である。スパッタガスとしては、典型的には、酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスが使用される。スパッタターゲットとしては、典型的には、金属強磁性体と、該金属強磁性体よりも酸化しやすい非磁性元素との合金で形成されたターゲット（例示： $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_{85}\text{Ta}_{15}$ 合金ターゲット）が使用される。この合金ターゲットを、酸素ガスを含むスパッタガスを用いてスパッタすると、酸素は、金属強磁性体（例示： $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ ）に優先して非磁性金属（例示： Ta ）に結合する。スパッタガスに含まれる酸素の量を適切に調整することにより、非磁性金属のみ酸化し、金属強磁性体を酸化せずに複合磁性層 6 を形成可能である。

【0084】

図 6 は、強磁性体である CoFe と非磁性元素である Ta とで形成された $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_{85}\text{Ta}_{15}$ 合金ターゲットを、酸素ガスを含むスパッタガスによってスパッタすることにより形成された薄膜の抵抗率（縦軸）を示すグラフである。図 7 は、形成された薄膜の飽和磁化（縦軸）を示すグラフである。これらのグラフの横軸は、スパッタが行われるチャンバーに導入される酸素ガスの流量（sccm）とアルゴンガスの流量（sccm）との比（以下、「酸素／アルゴン流量比」ともいう）である。形成された薄膜は、組成式： $(\text{CoFe})_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_x$ で示される組成を有する酸化物アモルファス層が大部分を占め、一部に CoFe 柱状結晶粒が形成された構造を有している。すなわち、図 3 に示す構造である。図 6 及び図 7 に示されているように、酸素／アルゴン流量比が小さいときには、その薄膜は金属的な導電性を示し、且つ、飽和磁化が大きい。酸素／アルゴン流量比が 0.2 を超えると、その薄膜の抵抗率は急激に増大し、飽和

磁化は急激に減少する。

【0085】

これらのグラフは、その薄膜に含まれる CoFe を金属的な状態で存在させるためには、酸素／アルゴン流量比が 0.2 よりも小さい必要があることを示している。この推論は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いた分析によって裏付けられている。

図 8 は、酸素／アルゴン流量比を 0.13 及び 0.54 として作成された該薄膜について、XPS による分析を行うことによって得られる Co_{2p} スペクトルを示すデータである。図 8 の Co_{2p} スペクトルは、酸素／アルゴン流量比が 0.13 である場合には、その薄膜に含まれる Co はその 7 割以上が金属状態であり、酸素／アルゴン流量比が 0.54 である場合には、その薄膜に含まれる Co は、酸化されていることを示している。

【0086】

以上の現象は次のように説明される。反応性スパッタにおける酸素は、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ よりも Ta と結合しやすいため、最初に Ta が選択的に酸化されている。酸素／アルゴン流量比をさらに増大させると、酸素／アルゴン流量比 0.2 付近において、 Ta は完全に酸化されて Ta_2O_5 になり、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ の酸化が始まる。 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ が酸化された $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})-\text{O}_x$ は反強磁性絶縁体なので、磁化が減少していき、抵抗が急激に増大する。このように、複合磁性層 6 において、 CoFe は金属状態でなければ導電性や強磁性を失って問題が生じるため、反応性スパッタの酸素／アルゴン流量比を 0.2 以下としないといけない。また図 6 からわかるように、そのとき複合磁性層の比抵抗は $10 \sim 3000 \mu\Omega\text{cm}$ の範囲となる。逆に、 $3000 \mu\Omega\text{cm}$ 以下の導電率の範囲であれば、磁気抵抗素子として十分な導電性や強磁性を得られる。

【0087】

すなわち、金属強磁性体として CoFe が使用され、且つ、非磁性金属の酸化物として TaO_x 、 HfO_x 、 NbO_x 、 ZrO_x 、 AlO_x 、 MgO_x 、及び SiO_x のいずれかが使用される場合、酸素／アルゴン流量比が 0.2 よりも小さければ、 CoFe を金属的な状態にして複合磁性膜 6 を形成可能である。

【0088】

($\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$) $_{85}\text{Ta}_{15}$ 合金ターゲットを用い、アルゴン流量を1.5 sccm、酸素流量を1.5 sccm (酸素/アルゴン流量比=0.13) の条件により形成した場合、図1に示す磁気抵抗素子の CoFeTaO_x 複合磁性膜6の膜構造はアモルファス相が多くを占め、一部柱状の結晶質相が見られる(図3の構造)ことを透過型電子顕微鏡により確認した。このときアモルファス相の組成は $\text{Co}_{38}\text{Fe}_5\text{Ta}_7\text{O}_{50}$ であった。

【0089】

本発明のような性質を持つ複合磁性層6では、アモルファス相中の非磁性材料Taと強磁性材料CoFeとの組成比が重要である。例えば、Taが多すぎると、アモルファス相の中でCoFeクラスター同士が磁氣的または電氣的に孤立する。電氣的に孤立すると、その抵抗が著しく増大する。磁氣的に孤立すると、複合磁性層6の上下にある $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層(金属強磁性層7)及び $\text{Pt}_{49}\text{Mn}_{51}$ 層(反強磁性層5)との磁氣的結合が弱まり、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層の磁化が固定されなくなる。一方、Taが少ないと、十分な拡散防止効果が得られない。

【0090】

上記の観点から、アモルファス相中の適切なCoFe(強磁性材料)に対するTa(非磁性酸化物材料)の組成比は10%以上40%以下である。また、上記のようなアモルファス相からなる複合磁性層6を得るには、非磁性材料の原子半径が強磁性材料に比べて大きく、且つその酸化物は熱安定性が高ければよい。このような非磁性材料はTaの他にZr、Hf、Nb、Ceがある。強磁性材料と非磁性材料の組成比はスパッタターゲットの組成比や、スパッタパワーやアルゴン圧などの成膜条件によって制御できる。

【0091】

なお、特開2002-158381記載の磁気抵抗素子でも固定層中にアモルファス相を用いることを主張しているが、本発明はアモルファス中の非磁性材料に TaO_x 、 ZrO_x 、 NbO_x 、 HfO_x 、 CeO_x のような熱安定性の高い酸化物を用いる点が異なっている。すなわち、本発明においてMn拡散防止効果

に本質的に重要なのはアモルファス構造ではない。それについて、図9を用いて説明する。

【0092】

図9は、熱処理温度とMnの拡散量との関係を示すグラフである。縦軸は反強磁性層5からトンネル絶縁膜9へのMnの拡散量（光電子分光による）、横軸は試料の熱処理温度である。図9では、通常のアモルファス膜（Co₉₀Fe₁₀）₈₅Ta₁₅を固定強磁性層20中に用いた基板1～トンネル絶縁膜9までのサンプル1（グラフ中“比較例”、破線で表示）と、本発明のCoFeTaO_x複合磁性層6を固定強磁性層20中に設けた基板1～トンネル絶縁膜9までのサンプル2（グラフ中“実施例”、実線で表示）の、Mn拡散量の測定データを比較している。

ただし、

(1) サンプル1（従来技術の比較例）

基板／Ta（3nm）／Ni₈₁Fe₁₉（3nm）／Ir₂₀Mn₈₀（10nm）／（Co₉₀Fe₁₀）₈₅Ta₁₅（3nm）／Co₉₀Fe₁₀（3nm）／Al（1nm）－O_x

(2) サンプル2（本発明の実施例）

基板／Ta（3nm）／Ni₈₁Fe₁₉（3nm）／Ir₂₀Mn₈₀（10nm）／CoFeTaO_x（3nm）／Co₉₀Fe₁₀（3nm）／Al（1nm）－O_x

ここで、各サンプルについて、基板／下部電極シード層／バッファ層／反強磁性層／通常のアモルファス膜又は複合磁性層／金属強磁性層／トンネル絶縁層、の順に記述している（下部電極層を省略）。

【0093】

図9に示されるように、本発明の複合磁性層6（サンプル2）は、通常のアモルファス膜（サンプル1）に比べてMn拡散量が常に低く、400℃の熱処理においてMn拡散量をアモルファスにくらべて60%にまで抑えている（350℃では、50%以下）。これは固定強磁性層20中を拡散するMnを酸化物によって防止している効果である。

【0094】

複合磁性膜6の作製法として上述の反応性スパッタ法の他に、直接CoFeTaO_xの酸化物ターゲットをスパッタすることによっても作製することができる。その場合には、スパッタ膜の酸素欠損を補うため、スパッタ雰囲気中に酸素を混ぜてもよい。酸化物ターゲットを直接スパッタする場合、製造スループットや制御性が向上するので望ましい。

【0095】

以上で説明した複合磁性層CoFeTaO_xは、アモルファス相32と柱状結晶相33から構成される図3に示す形態を持つ。

第二の複合磁性層6の形態として、図4に示すように、強磁性材料で形成された複数の強磁性金属結晶粒35を含み、結晶粒間是非磁性酸化物34により隔てられ、複数の強磁性金属結晶粒35のうち一部の結晶粒は、隣接する他の結晶粒のうちの一つ以上の結晶粒と接触しているような構造がある。このような構造は、非磁性材料にAl、Si、Mg、Ti、のような、その酸化物が熱的に安定で強磁性材料と非固溶であり、その原子半径が強磁性元素よりも小さい材料の酸化物を用いた場合に作製される。この結晶粒間の非磁性酸化物34は、その厚さは不均一で、局所的に薄い部分やピンホールが存在する。その厚さは2nm以下か、なるべく薄いことが望ましい。このような構造では、強磁性金属結晶粒35は、孤立した球状粒子にはならず、あるところでは複数の結晶粒が接触している。その結晶粒のサイズや形状は不均一となる。X線回折または電子線回折により平均結晶粒径を見積もることが可能で、これらの測定より通常の強磁性金属結晶粒（平均粒径15～30nm）とは異なり、複合磁性層6の強磁性金属結晶粒35の平均粒径は10nm以下である。これは、非磁性酸化物34によって強磁性金属結晶粒35の粒成長が抑えられているためである。

【0096】

この第二の形態の複合磁性層6は、上述のCoFeTaO_xと同様の方法によって作製することができる。すなわち、反応性スパッタで作製する場合、スパッタターゲット中の強磁性材料と非磁性材料の組成比を適切に保ち、酸素流量を、複合磁性層6中の非磁性材料が完全に酸化し、強磁性材料の大部分が金属状態で

あるような状態になるように最適化することで成膜可能である。

また、スパッタターゲット中の強磁性材料に対する非磁性材料比を大きくしていくと、複合磁性層 6 中の強磁性金属結晶粒 35 は小さくなって行き、結晶粒間に存在する非磁性酸化物 34 の厚さは増大していく。非磁性酸化物 34 が厚くなると、隣接する結晶粒同士は、非磁性酸化物 34 によって完全に分離され、磁氣的にも電氣的にも強磁性金属結晶粒 35 同士の結合は断ち切られてしまう。このとき複合磁性層は熱ゆらぎによる超常磁性を示すようになり、さらに絶縁性となるため問題である。よって、これらのスパッタターゲットの組成や酸素流量を調整して隣接する強磁性金属結晶粒 35 同士の磁氣的及び電氣的結合が断ち切られないように、スパッタターゲットの組成比を決定する。そのような組成として、強磁性材料に対し非磁性材料を 40% 以下の組成比にすることが好ましい。

【0097】

複合磁性層 6 の第三の形態として、図 5 に示すように、複合磁性層 6 は、柱状の複数の強磁性金属結晶粒 35a と非磁性酸化物 34a とを含む。複数の強磁性金属結晶粒 35a の間には非磁性酸化物 34a により隔てられ、結晶粒界は、複合磁性層 6 の膜面に垂直な方向について、非磁性酸化物 34a によって分断されていないような構造である。このような構造は、複合磁性層 6 の厚さが、複合磁性層 6 中の強磁性金属結晶粒 35a の大きさよりも薄いような場合や、複合磁性層 6 に混ぜる非磁性材料の割合が低い場合（概ね 10% 以下の組成比）に作製される。非磁性材料は Ta、Hf、Zr、Nb、Al、Si、Mg、Ti の酸化物のどれを用いてもよい。

【0098】

これらの複合磁性層 6 では、反強磁性層 5 とトンネル絶縁層 9 との間を非磁性酸化物 34a により完全には分断していないが、Mn が拡散しやすい固定強磁性層 20 の結晶粒界が非磁性酸化物 34a によって埋められているため、十分な拡散防止効果がある。また、この第三の形態の複合磁性層 6 の利点は、Mn 拡散防止性を保ちながら固定強磁性層 20 の簡素化や薄層化が可能になること、下部層から続く結晶成長が維持されることである。なぜならばこの複合磁性層 6 では、粒界に非磁性酸化物 34 が偏析しているため、複合磁性層 6 を直接トンネル絶縁

層 9 の界面に設置させても、トンネル絶縁層 9 と接する界面の大部分は強磁性金属結晶粒 35a になり、高MR比が維持できる。高MR比を保つために金属強磁性層 7 を複合磁性層 6 / トンネル絶縁層 9 界面に挿入する必要はないので、固定強磁性層 20 を複合磁性層 6 のみで構成してもよい。また複合磁性層 6 中の強磁性金属結晶粒 35a は非磁性酸化物 34a などと分断されていないため、結晶配向性を上層へ伝達できる。この特性は、例えば、反強磁性層 5 がトンネル絶縁層 9 よりも上方に配置されたスピバルブ構造においては、反強磁性層 5 の下層に設置された複合磁性層 6 が、反強磁性層 5 の結晶配向を促進させ、良好な交換バイアス特性を発現させることができるので有効となる。

【0099】

CoFeTaO_x の単層膜（前述の通りに作製）及びCoFeAlO_x の単層膜（（Co₉₀Fe₁₀）₇₈Al₂₂ターゲットをアルゴンと酸素の混合雰囲気中でスパッタ（酸素／アルゴン流量比＝0.07））についての評価では、比抵抗はそれぞれ85 μΩcm、810 μΩcmであり、磁化測定よりそれぞれ保磁力が250 e 及び50 e の角形性のよい強磁性ヒステリシス曲線が得られた。これらの単層膜についてX線回折を行った結果、CoFeTaO_x は柱状結晶質領域に起因する僅かな回折ピークが見られたのみであったが、CoFeAlO_x について面心立方格子の回折ピークが見られ、その半値幅からデバイ・シェラー式を用いて求めた平均結晶粒径は約6 nmであった。以上より、CoFeAlO_x 膜は平均粒径が6 nmであり、強磁性を示しかつ金属的伝導を示すことから、それらの粒同士は所々接触しているものと考えられる。

【0100】

図10は、固定強磁性層 20 中に拡散防止層を含んだ反強磁性層 5 / 固定強磁性層 20 - 交換結合膜の磁化曲線を示すグラフである。縦軸は磁化であり、横軸は磁場である。ここで、サンプル 3（グラフ中“比較例”、実線で表示）は、Ta（0.5 nm）-O_x の非磁性酸化物層を拡散防止膜とした固定強磁性層 20（金属強磁性層 7 / 非磁性酸化物層 / 金属強磁性層 7）を備える交換結合膜であり、サンプル 4（グラフ中“実施例”、破線で表示）は、本発明のCoFeTaO_x を複合磁性層 6 とした固定強磁性層 20（複合磁性層 6 / 金属強磁性層 7）

を備える交換結合膜である。サンプルには 400℃の磁場中熱処理を行っている。

ただし、

(3) サンプル 3 (従来技術の比較例)

基板/Ta (3 nm) /Co₉₀Fe₁₀ (3 nm) /Pt₄₉Mn₅₁ (30 nm) /Co₉₀Fe₁₀ (3 nm) /Ta (0.5 nm) -Ox/Co₉₀Fe₁₀ (5 nm) /Al (2 nm) -Ox

(4) サンプル 4 (本発明の実施例)

基板/Ta (3 nm) /Co₉₀Fe₁₀ (3 nm) /Pt₄₉Mn₅₁ (30 nm) /CoFeTaOx (3 nm) /Co₉₀Fe₁₀ (5 nm) /Al (2 nm) -Ox

ここで、各サンプルについて、基板/下部電極シード層/バッファ層/反強磁性層/通常の非酸化アモルファス膜又は複合磁性層/金属強磁性層/トンネル絶縁層、の順に記述している (下部電極層を省略)。

【0101】

サンプル 3 は、Ta-Ox (0.5 nm) と極めて薄くしているにも関わらず、交換結合磁場は 0 Oe になり固定層は固定されていない。これは Ta (0.5 nm) -Ox 層によって磁氣的結合が断ち切られたためと考えられる。一方、サンプル 4 (本発明) は固定強磁性層 20 に交換バイアスが生じており、交換結合磁場 H_{ex} は 1300 Oe である。本発明によって、固定強磁性層 20 と反強磁性層 5 の磁氣的結合を保ちつつ、拡散防止層として機能する酸化物 (複合磁性層 6) を固定強磁性層 20 に含ませることが可能となる。

【0102】

自由強磁性層の Ni 系ソフト磁性層からの Ni 拡散を防止する点でも、同様に複合磁性層 15 を使用することができるが、複合磁性層 15 が十分にソフト強磁性を持つ場合は、図 11 においてソフト強磁性層 10 はなくてもよい。すなわち、酸化されていない金属強磁性体を主成分とし、該金属強磁性体よりも酸素と結合しやすく、且つ、非磁性の元素の酸化物を副成分として形成された複合磁性層 15 (図 3 のような構造) は、強磁性金属結晶粒が小さくなり、結晶磁気異方性

が減少するため、比較的磁氣的にソフトになる場合があるからである。その場合、Niがトンネル絶縁層9へ拡散することが無くなる。

複合磁性層15は非磁性元素を多く含むため、直接トンネル絶縁層9の界面に設置するとMR比が小さくなる恐れがある。よって複合磁性層15とトンネル絶縁層9との間に金属強磁性層8を設置させることで高MR比を維持できる。金属強磁性層8は、Coを主成分とする強磁性合金が望ましく、典型的には、CoFeで形成される。複合磁性層15は、Niを含まない強磁性体（典型的にはCoFe）と、非磁性の金属の酸化物とが混合された複合体薄膜で形成される。このような構造を有する自由強磁性層21は、高いスピン分極率と熱安定性とを有する材料で形成された金属強磁性層8をトンネル絶縁層9に直接に接することにより、高いMR比を実現する。更に、磁氣的にソフトな複合磁性層15は、金属強磁性層8に交換相互作用を及ぼして金属強磁性層8をソフト化し、自由強磁性層21の全体をソフト化する。

【0103】

また複合磁性層6の第三の形態（図5のような構造）の場合、前記のように界面に接する元素の殆どが強磁性元素であるため、直接トンネル絶縁層9の界面に複合磁性層6を設置することが可能であり、上記において金属強磁性層8はなくてもよい。その場合、Niを含む強磁性体、典型的には、NiFeで形成されたソフト強磁性層10を複合磁性層15の上に形成する。上述の複合体薄膜で形成された複合磁性層15は、Niに対しても拡散を防止する効果を示す。したがって、ソフト強磁性層10に含まれるNiのトンネル絶縁層9への拡散は、複合磁性層15によって防止される。この構造は、MR比を高くしながら、Niのトンネル絶縁層9への拡散を防止できる点で好適である。

【0104】

図11のような磁気抵抗素子構成を取ることによってMn拡散の防止と同時にソフト磁性層からのNi拡散を防止することが可能となり、より高い耐熱性を達成可能である。製造コストを考えると同一の拡散防止層を使用できるため容易に実現できる。磁気抵抗素子で400℃付近までの耐熱性を得るには、前記のように反強磁性層からのMnと自由層からのNi拡散を同時に防止しなければならない

いため、複合磁性層を拡散防止層として固定層及び自由層中に設けることは有効である。

【0105】

(実施例1)

前述の構成を有する本発明の磁気抵抗素子を、前述の方法により作製した結果、複合磁性膜を導入したことによる熱安定性の向上などの効果が確認された。それについて、図14を参照して説明する。

【0106】

図14は、磁気抵抗素子における熱処理温度とMR比との関係を示すグラフである。縦軸はMR比(%)、横軸は熱処理温度(℃)である。ただし、各サンプルは以下の通りである。

(5) サンプル5 (従来技術の比較例)

基板/Ta (3 nm) /Cu (50 nm) /Ta (15 nm) /Co₉₀Fe₁₀ (3 nm) /Pt₄₉Mn₅₁ (30 nm) /Co₉₀Fe₁₀ (9 nm) /Al (2) -Ox /Co₉₀Fe₁₀ (2.5 nm) /Ni₈₁Fe₁₉ (7.5 nm) /Ta (30 nm) /Cu (300 nm)

ただし、基板/下部電極シード層/下部電極層/バッファ層/反強磁性層/金属強磁性層/トンネル絶縁層/金属強磁性層/ソフト磁性層/電極コンタクト層/上部電極層、の順に記述している。

(6) サンプル6 (本発明の実施例)

基板/Ta (3 nm) /Cu (50 nm) /Ta (15 nm) /Co₉₀Fe₁₀ (3 nm) /Pt₄₉Mn₅₁ (30 nm) /CoFeTaOx (4 nm) /Co₉₀Fe₁₀ (5 nm) /Al (2 nm) -Ox /Co₉₀Fe₁₀ (2.5 nm) /Ni₈₁Fe₁₉ (7.5 nm) /Ta (30 nm) /Cu (300 nm)

ただし、基板/下部電極シード層/下部電極層/バッファ層/反強磁性層/複合磁性層/金属強磁性層/トンネル絶縁層/金属強磁性層/ソフト磁性層/電極コンタクト層/上部電極層、の順に記述している。

(7) サンプル7 (本発明の実施例)

基板／Ta (3 nm)／Cu (50 nm)／Ta (15 nm)／Co₉₀Fe₁₀ (3 nm)／Pt₄₉Mn₅₁ (30 nm)／CoFeTaOx (4 nm)／Co₉₀Fe₁₀ (5 nm)／Al (2 nm)－Ox／Co₉₀Fe₁₀ (1 nm)／CoFeTaOx (3 nm)／Ni₈₁Fe₁₉ (7.5 nm)／Ta (30 nm)／Cu (300 nm)

ただし、基板／下部電極シード層／下部電極層／バッファ層／反強磁性層／複合磁性層／金属強磁性層／トンネル絶縁層／金属強磁性層／複合磁性層／ソフト磁性層／電極コンタクト層／上部電極層、の順に記述している。

【0107】

これらのサンプル中の複合磁性層CoFeTaOxは、(Co₉₀Fe₁₀)₈₅Ta₁₅の合金ターゲットを反応性スパッタ（酸素／アルゴン流量比＝0.13）することにより作製した。この複合磁性膜は比抵抗が85 $\mu\Omega\text{cm}$ であり、保磁力が250 eの強磁性を持つことをシート抵抗測定、磁化測定により確認した。

サンプル5は従来の交換バイアス型磁気抵抗素子、サンプル6は固定強磁性層20中にCoFeTaOx複合磁性層6を用いてMn拡散を防止した本発明の磁気抵抗素子、サンプル7は固定強磁性層及び自由強磁性層中にCoFeTaOx複合磁性層6及び15を用いてMn及びNi拡散を防止した本発明の磁気抵抗素子である。

【0108】

サンプル5では、MR比は、330℃で53%と最大になるが、それ以上の温度で急激に減少してしまう。一方、サンプル6では、MR比は、365℃まで40%以上を安定して保っており耐熱性が向上している。これは複合磁性層CoFeTaOxにより、反強磁性層からのMn拡散を防止している効果である。

サンプル7ではさらに耐熱性が向上し、MR比は、390℃まで40%以上を保っている。これは反強磁性層からのMn拡散に加えて、自由層からのNi拡散を防止した効果であると考えられる。

【0109】

図15は、サンプル7を380℃1時間の熱処理を行った後の磁気抵抗曲線を

示すグラフである。たた軸はMR比(%)、横軸は磁場(Oe)である。図よりわかるように、良好なスピバルブ型のMR曲線が得られていて、磁気特性は問題ない。このように複合磁性層6及び15を固定強磁性層及び自由強磁性層中に使用した本発明の磁気抵抗素子では、耐熱性が大幅に向上し、最大390℃の耐熱性が得られた。

【0110】

(実施例2)

実施例1と同様な手段によりCoFeAlO_x複合磁性層6を固定強磁性層20中に含む磁気抵抗素子を作製した。膜構成は以下の通りである。それについて、図16を参照して説明する。

【0111】

図16は、磁気抵抗素子におけるMR比及び交換結合磁場の関係を示す表である。ただし、各サンプルは以下の通りである。

(8) サンプル8 (従来技術の比較例)

基板/Ta(30nm)/Ni₈₁Fe₁₉(3nm)/Ir₂₀Mn₈₀(10nm)/Co₉₀Fe₁₀(12nm)/Al(2nm)-O_x/Co₉₀Fe₁₀(2.5nm)/Ni₈₁Fe₁₉(7.5nm)/Ta(30nm)/Cu(300nm)

ただし、基板/下部電極シード層/バッファ層/反強磁性層/金属強磁性層/トンネル絶縁層/金属強磁性層/ソフト磁性層/電極コンタクト層/上部電極層、の順に記述している(下部電極層は省略)。

(9) サンプル9 (本発明の実施例)

基板/Ta(30nm)/Ni₈₁Fe₁₉(3nm)/Ir₂₀Mn₈₀(10nm)/Co₉₀Fe₁₀(1.5nm)/CoAlO_x[A](8nm)/Co₉₀Fe₁₀(1.5nm)/Al(2nm)-O_x/Co₉₀Fe₁₀(2.5nm)/Ni₈₁Fe₁₉(7.5nm)/Ta(30nm)/Cu(300nm)

ただし、基板/下部電極シード層/バッファ層/反強磁性層/金属強磁性層/複合磁性層/金属強磁性層/トンネル絶縁層/金属強磁性層/ソフト磁性層/電

極コンタクト層／上部電極層、の順に記述している（下部電極層は省略）。

（10）サンプル10（本発明の実施例）

基板／Ta（30nm）／Ni₈₁Fe₁₉（3nm）／Ir₂₀Mn₈₀（10nm）／CoFeAlO_x [B]（6nm）／Al（2nm）-O_x／Co₉₀Fe₁₀（2.5nm）／Ni₈₁Fe₁₉（7.5nm）／Ta（30nm）／Cu（300nm）

ただし、基板／下部電極シード層／バッファ層／反強磁性層／複合磁性層／トンネル絶縁層／金属強磁性層／ソフト磁性層／電極コンタクト層／上部電極層、の順に記述している（下部電極層は省略）。

【0112】

サンプル9に使用されているCoFeAlO_x複合磁性層Aは、既述のように、（Co₉₀Fe₁₀）₇₈Al₂₂スパッタターゲットを反応性スパッタ（酸素／アルゴン流量比＝0.07）することにより作製した。平均結晶粒径は6nm（X線回折測定）、比抵抗は810μΩcmと導電性であり、保磁力50eの角形比の良い強磁性ヒステリシスを示した。

一方、サンプル10のCoFeAlO_x複合磁性層Bは、（Co₉₀Fe₁₀）₉₆Al₅の合金ターゲットを、反応性スパッタ（酸素／アルゴン流量比＝0.035）することにより作製した。このCoFeAlO_xは保磁力が300eの強磁性ヒステリシス（磁化測定）を示し、その比抵抗は20μΩcmであった。

【0113】

図16の表に、これらの磁気抵抗素子（サンプル8～10）を250℃、300℃、350℃、400℃で熱処理した際のMR比及び交換結合磁場の関係を示す。従来のスピバルブ磁気抵抗素子（サンプル8）は、MR比は250℃で42%と高いが、それ以上の温度では急激に低下しており、最も耐熱性が悪い。

一方、本発明の磁気抵抗素子であるサンプル9は、固定強磁性層20にCoAlO_x複合磁性層Aを挿入してMn拡散を防止している。そのため、250～350℃熱処理後でも、MR比は、全く安定して高い値を保っている。また、80～920eの大きさの交換バイアス磁場も生じている。本発明の磁気抵抗素子で

あるサンプル 10 は、固定強磁性層 20 に CoFeAlO_x 複合磁性層 B のみを用い、金属強磁性層 7 を用いていない。その場合でも、MR 比は、40% の大きな値となっている。固定強磁性層 20 が薄いため、交換結合磁場は 200 Oe 以上生じている。また、耐熱性も良く、350℃ 熱処理後においても MR 比は 33% を維持した。本発明の複合磁性層を固定強磁性層 20 に用いることで反強磁性層 5 と固定強磁性層 20 の交換結合を保ちつつ、反強磁性層 5 からの Mn 拡散を防止して耐熱性が改善された。

【0114】

(実施例 3)

複合磁性層を用いた反強磁性的結合膜の実施例について説明する。以下に示すような $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) 金属強磁性層と CoFeTaO_x (5 nm) 複合磁性層が磁氣的に強磁性および反強磁性的に結合した試料を作製した。複合磁性層 CoFeTaO_x (6 nm) は、 $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_{85}\text{Ta}_{15}$ の合金ターゲットをアルゴンと酸素の混合雰囲気中の反応性スパッタ (酸素/アルゴン流量比 = 0.13) することにより作製した。実施例 1 と同一の膜である。成膜後、試料を磁場中で 300℃ の熱処理を行い磁気異方性を付与した。それらの磁化曲線 (振動式磁力計) について、図 16 を参照して説明する。

【0115】

図 17 は、各サンプルの磁化曲線を示すグラフである。縦軸は磁化 (emu)、横軸は磁場 (Oe) である。ただし、各サンプルは、以下の通りである。

(11) サンプル 11 (本発明の実施例)

基板 / Ta (1.5 nm) / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) / CoFeTaO_x (5 nm) / Al (2 nm) - O_x

ただし、基板 / 下部電極シード層 / 金属強磁性層 / 複合磁性層 / トンネル絶縁層、の順に記述している。

(12) サンプル 12 (本発明の実施例)

基板 / Ta (1.5 nm) / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) / Ru (1.0 nm) / CoFeTaO_x (5 nm) / Al (2 nm) - O_x

ただし、基板 / 下部電極シード層 / 金属強磁性層 / 非磁性層 / 複合磁性層 / ト

ンネル絶縁層、の順に記述している。

【0116】

サンプル11は $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) と CoFeTaO_x (5 nm) が直接固着され、磁氣的に強磁性的に結合した積層膜であり、サンプル12はRu (1 nm) を介して $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) と CoFeTaO_x (5 nm) が積層されており、Ru (1 nm) の作用によって二つの磁性層が反強磁性的に結合している。図16において、図中に示されているM1とM2は、それぞれ金属強磁性層の $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) と複合磁性層の CoFeTaO_x (5 nm) の飽和磁化である。

【0117】

サンプル11では角形性の良い強磁性ヒステリシスのみが見られ、その高さはM1+M2 (2層の飽和磁化の和) である。サンプル12ではゼロ磁場付近に小さなヒステリシスが見られ、高磁場では線形でヒステリシスを持たない磁化曲線が見られる。これは $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) と CoFeTaO_x (5 nm) の磁化が反強磁性的に結合しているため、零磁場付近で見られる強磁性ヒステリシスの高さは両強磁性層の飽和磁化の差分であるM1-M2となっている。強磁場を加えていくとこれら $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) と CoFeTaO_x (5 nm) の反強磁性的結合が外れて行き、約2300 Oeの磁場を印加したときに、両強磁性層の磁化は強磁性的に揃っている。サンプル12のような反強磁性的結合膜を用いることにより、低磁場においてその実効的な磁化をM1+M2からM1-M2に減少させることができる。このような反強磁性的結合膜を磁気抵抗素子の自由強磁性層または固定強磁性層に使用することによって、固定強磁性層、または自由強磁性層の磁化を減少させて、その反磁場や静磁結合磁場などの増大を抑制し、MRAM素子の磁氣的問題を解決することができる。

【0118】

【発明の効果】

本発明は、磁気抵抗素子中に拡散防止層を設けることで、高温で熱処理した際のMn系反強磁性層からのMn及びNi系自由強磁性層からのNiのトンネル絶縁層への拡散を防止し、かつ拡散防止層を設けたことにより生じる付加抵抗の増

大や、固定強磁性層及び自由強磁性層中での磁氣的結合の低下の問題を解決し、従来と比較してより耐熱性の高い磁気トンネル素子を低コストで作製することができる。磁気抵抗素子の耐熱性の向上により磁気抵抗素子を用いた磁気メモリデバイスの信頼性、熱安定性が向上する。また磁気抵抗素子を用いた磁気メモリデバイスについてその作製プロセスマージンを広げ、より高性能なデバイスを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明である磁気抵抗素子の実施の形態の構成を説明する図である。

【図 2】 本発明である磁気抵抗素子の実施の形態の他の構成を説明する図である。

【図 3】 複合磁性層の第一の形態の断面を示す図である。

【図 4】 複合磁性層の第二の形態の断面を示す図である。

【図 5】 複合磁性層の第三の形態の断面を示す図である。

【図 6】 薄膜の抵抗率を示すグラフである。

【図 7】 図 6 と同じ薄膜の飽和磁化を示すグラフである。

【図 8】 XPS による薄膜の C 1s スペクトルを示すデータである。

【図 9】 熱処理温度と Mn の拡散量との関係を示すグラフである。

【図 10】 反強磁性層／固定強磁性層－交換結合膜の磁化曲線を示すグラフである。

【図 11】 本発明である磁気抵抗素子の実施の形態の更に他の構成を説明する図である。

【図 12】 本発明である磁気抵抗素子の実施の形態の別の構成を説明する図である。

【図 13】 本発明である磁気抵抗素子の実施の形態の更に別の構成を説明する図である。

【図 14】 磁気抵抗素子における熱処理温度と MR 比との関係を示すグラフである。

【図 15】 磁気抵抗素子における熱処理後の磁気抵抗曲線を示すグラフであ

る。

【図 16】磁気抵抗素子におけるMR比及び交換結合磁場の関係を示す表である。

【図 17】各サンプルの磁化曲線を示すグラフである。

【図 18】従来の磁気抵抗素子に関わる構成を示す断面図である。

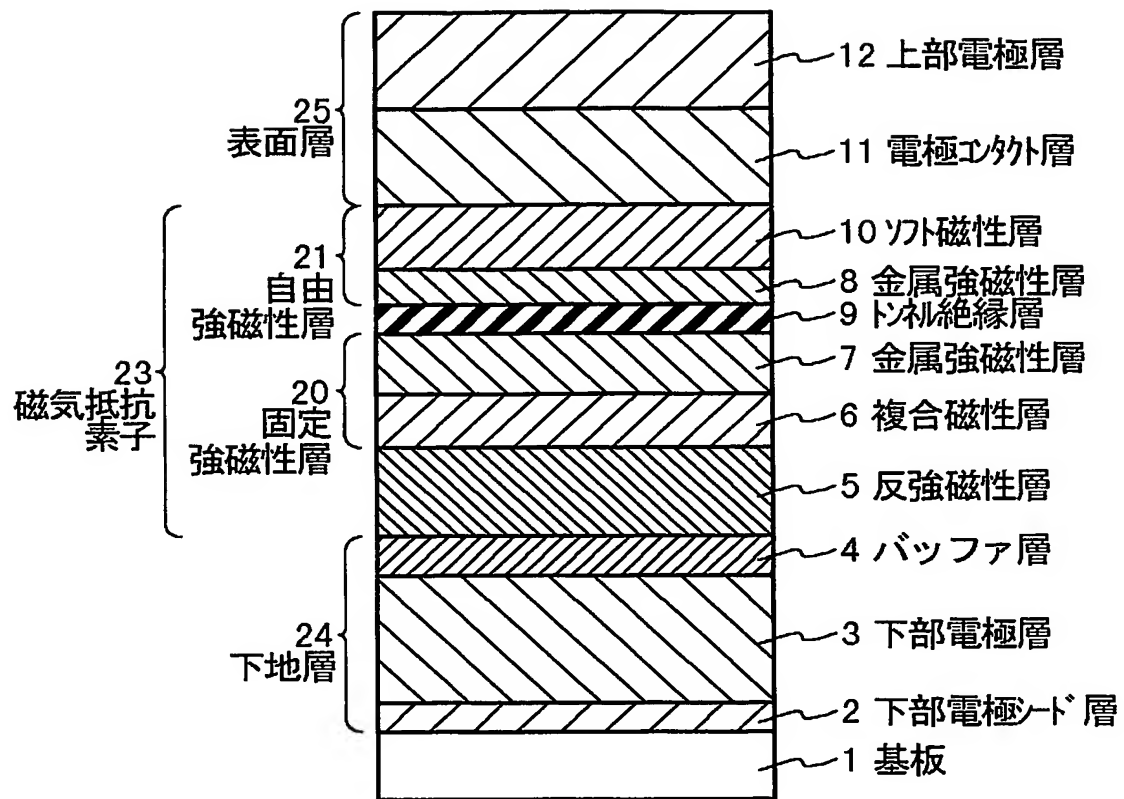
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部電極シート層
- 3 下部電極層
- 4 バッファ層
- 5 反強磁性層
- 6、15 複合磁性層
- 7、7a、7b、8 金属強磁性層
- 9 トンネル絶縁層
- 10 ソフト磁性層
- 11 電極コンタクト層
- 12 上部電極層
- 13、14 非磁性層
- 20 固定強磁性層
- 21、21a 自由強磁性層
- 23 磁気抵抗素子
- 32 アモルファス相
- 33 柱状結晶質相
- 34、34a 非磁性酸化物
- 35、35a 強磁性金属結晶粒
- 101 基板
- 120 固定強磁性層
- 121 自由強磁性層
- 121a ソフト強磁性層

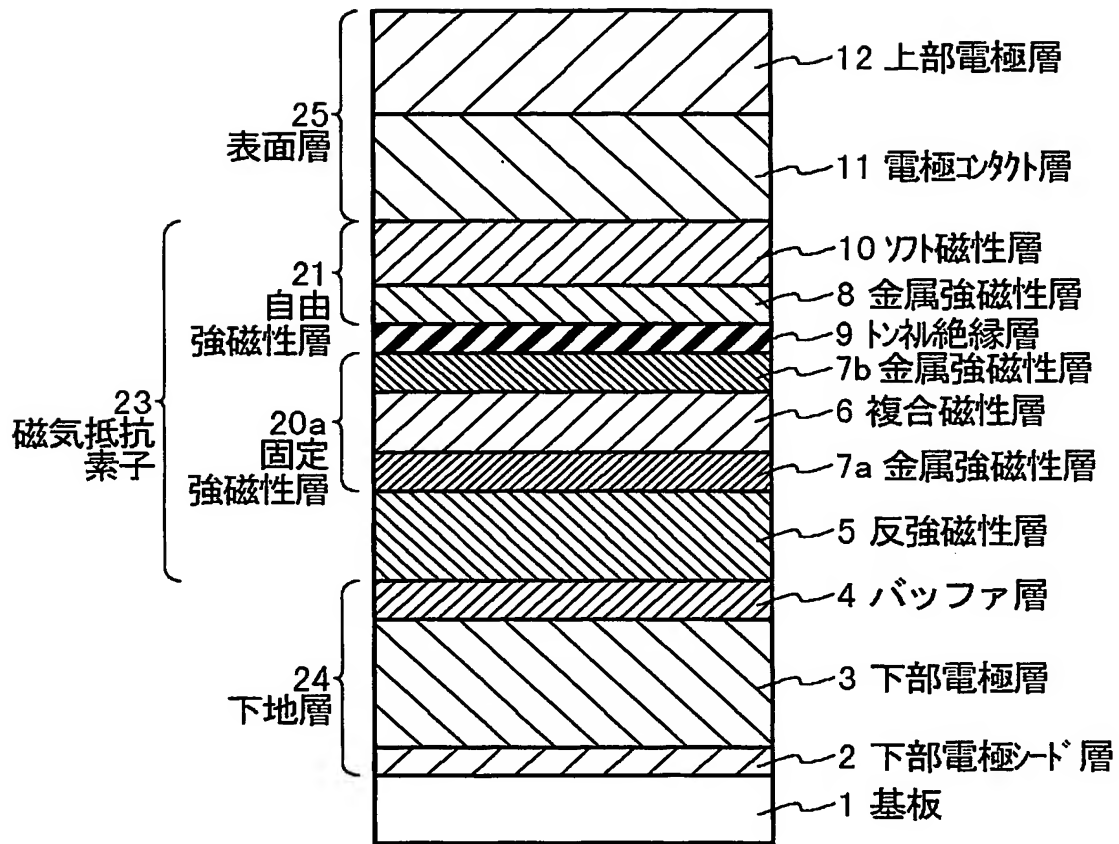
- 1 2 1 b ハード強磁性層
- 1 2 2 トンネル絶縁層
- 1 2 3 反強磁性層
- 1 2 4 下地層
- 1 2 5 表面層

【書類名】 図面

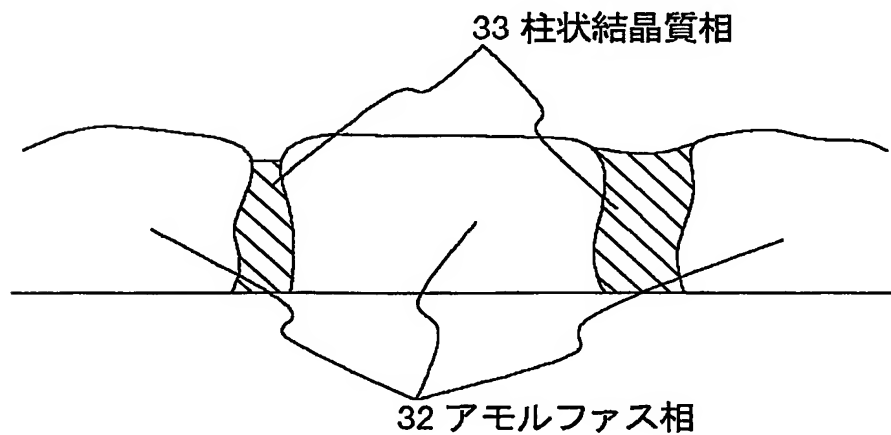
【図 1】



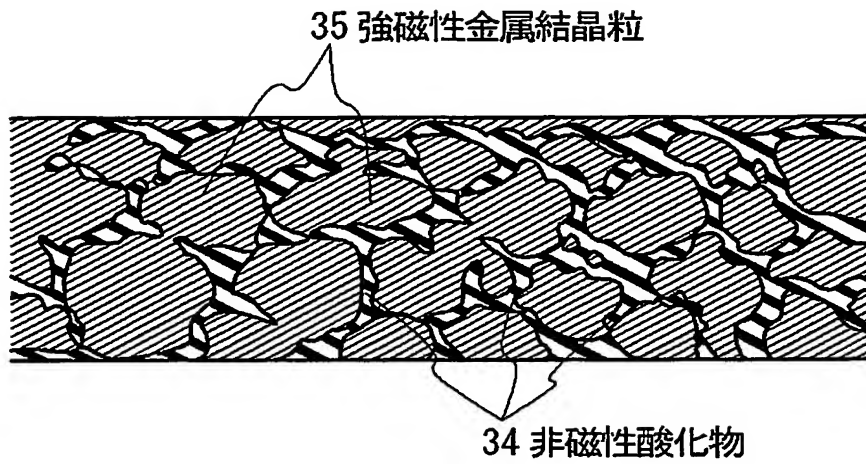
【図 2】



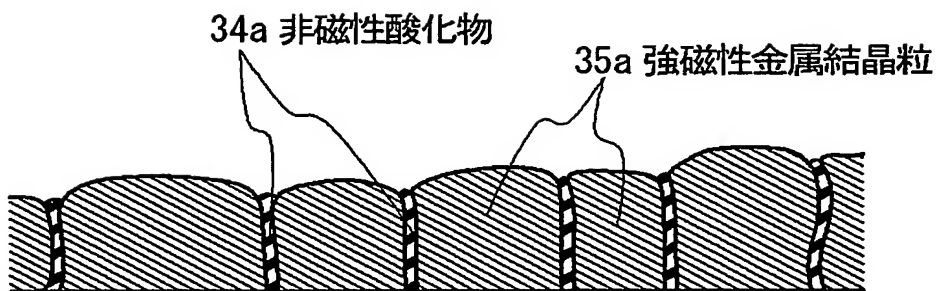
【図 3】



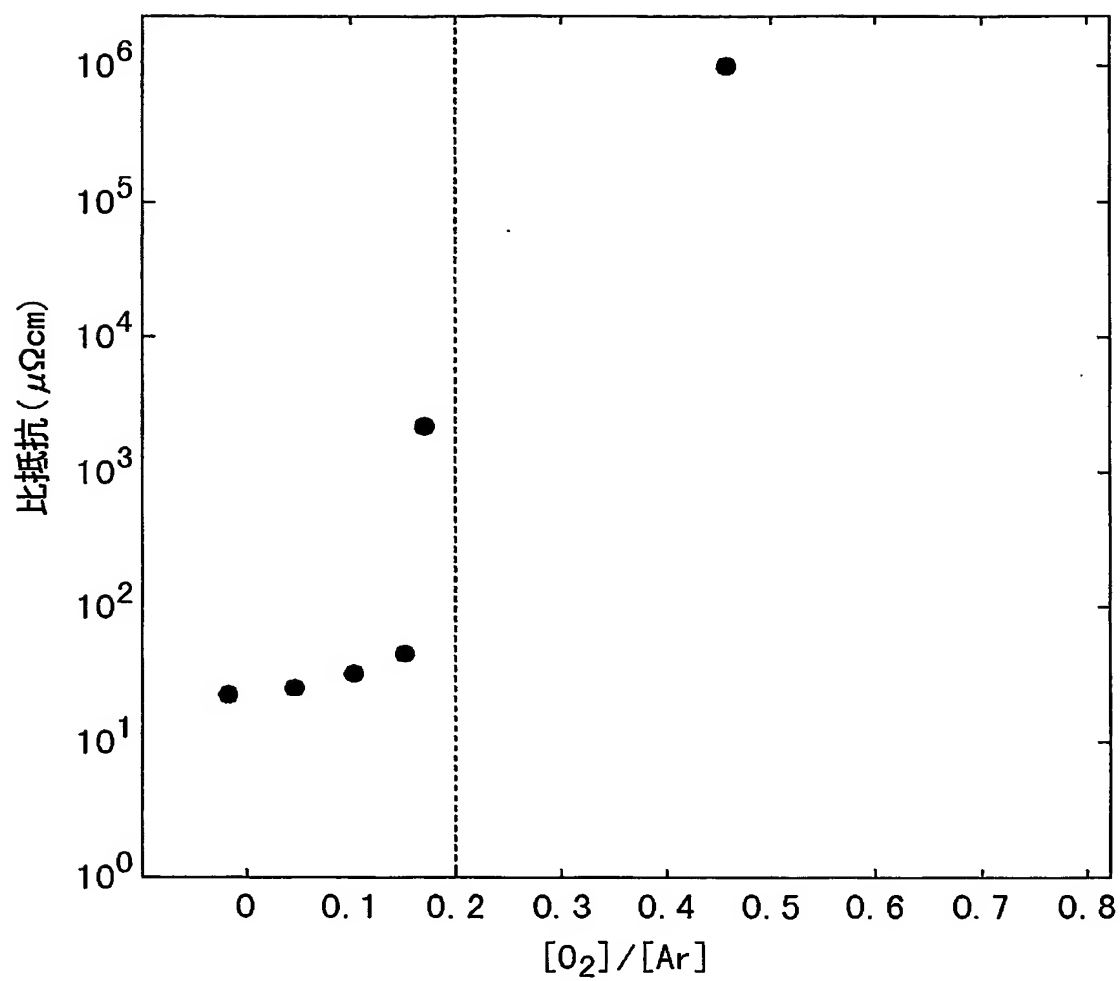
【図 4】



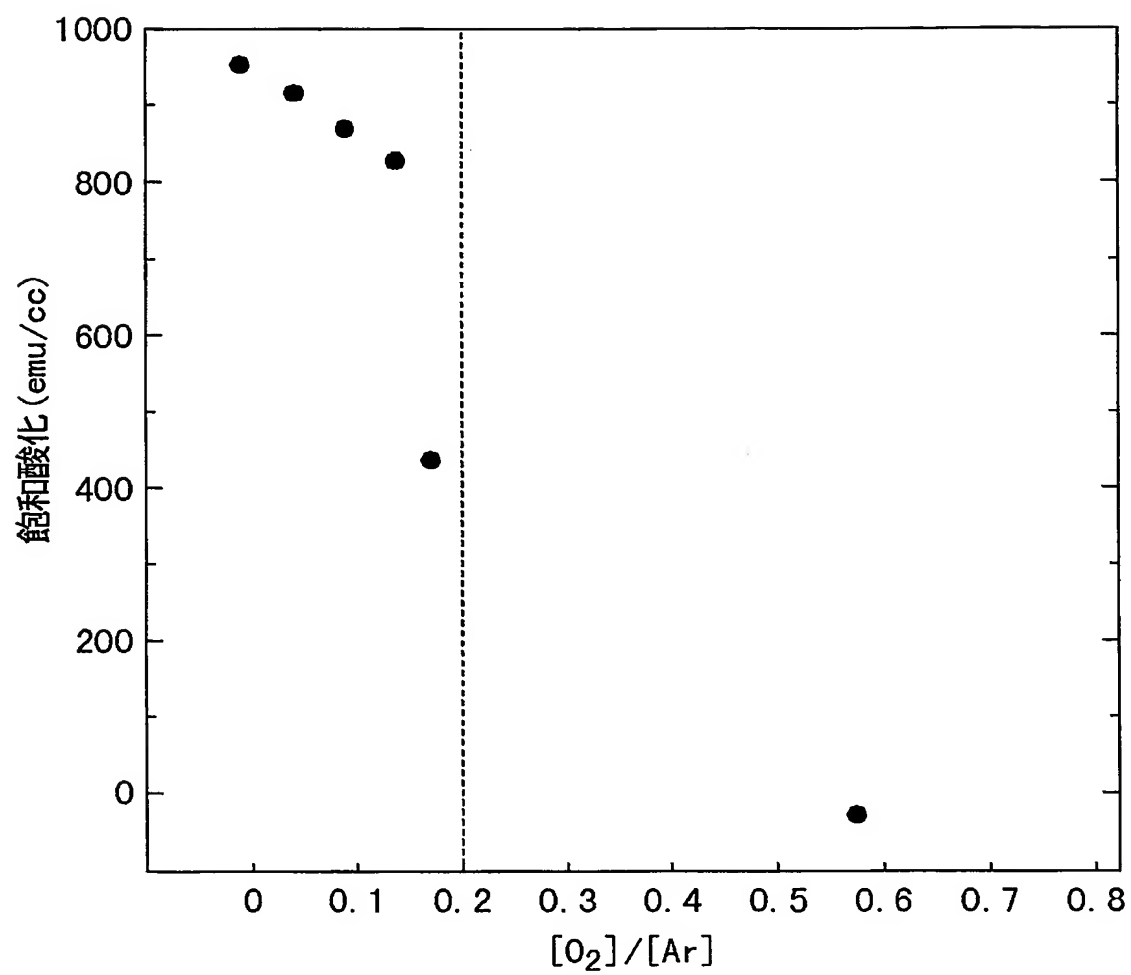
【図 5】



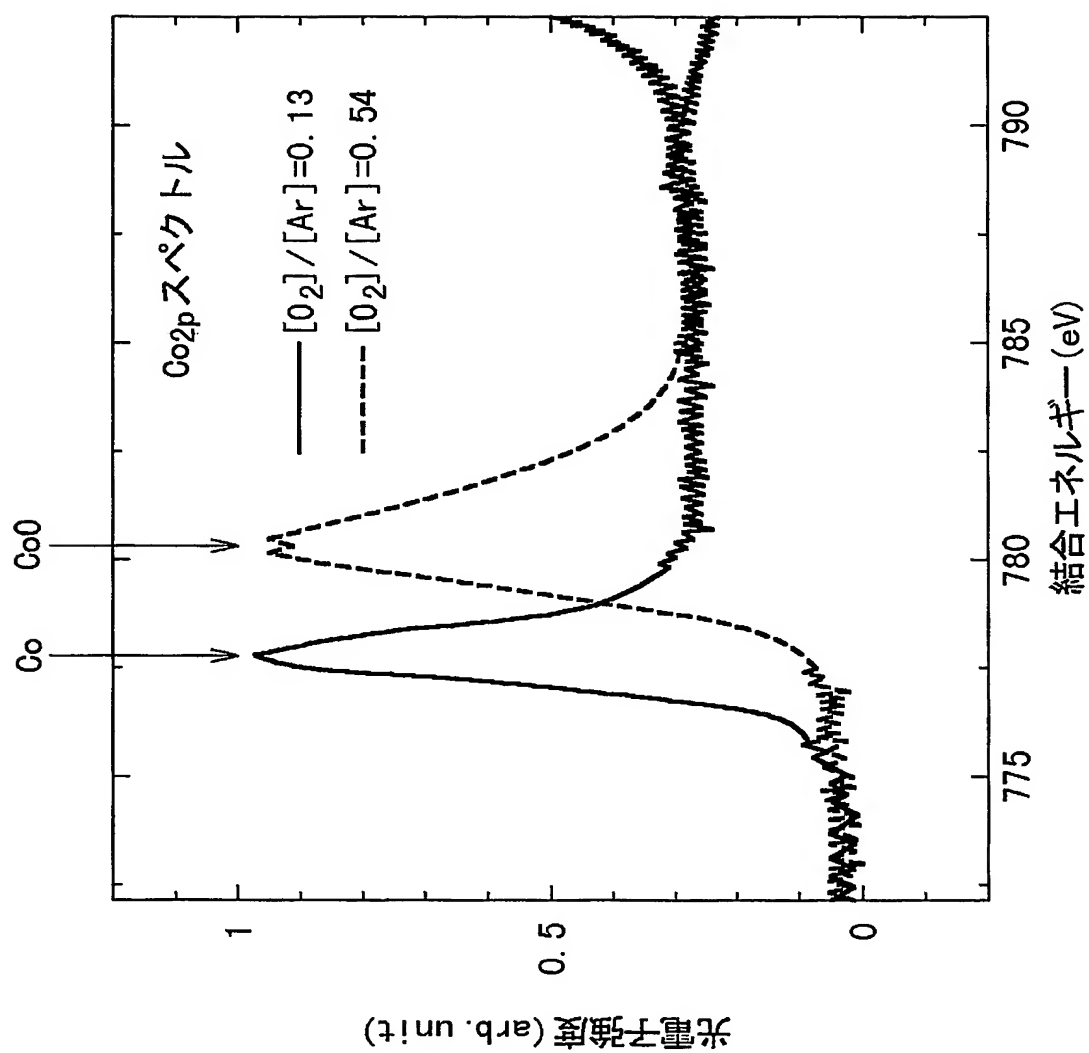
【図 6】



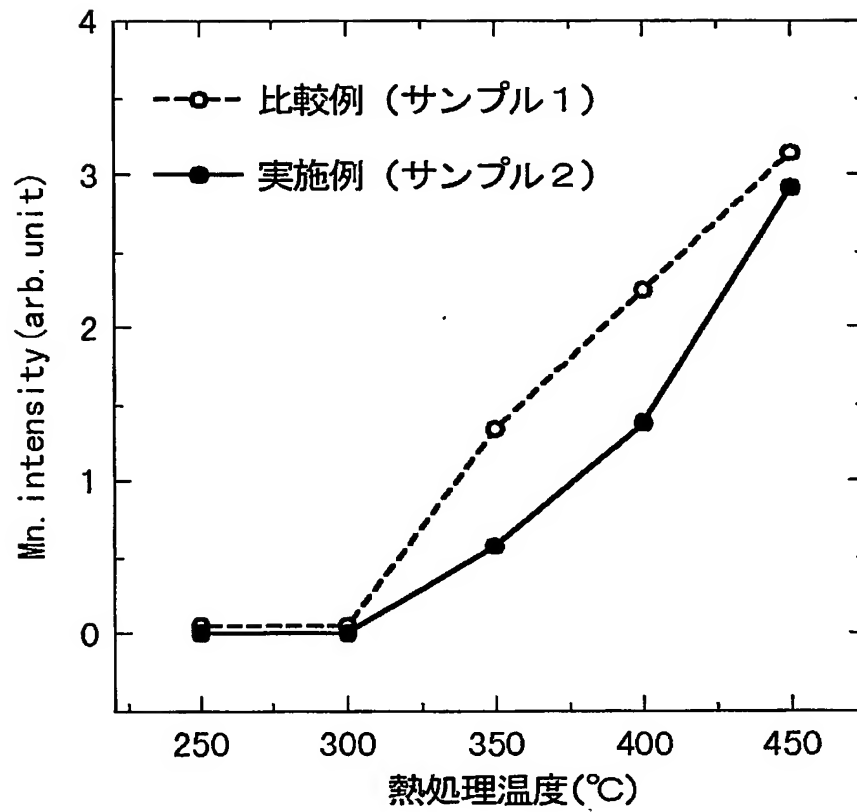
【図 7】



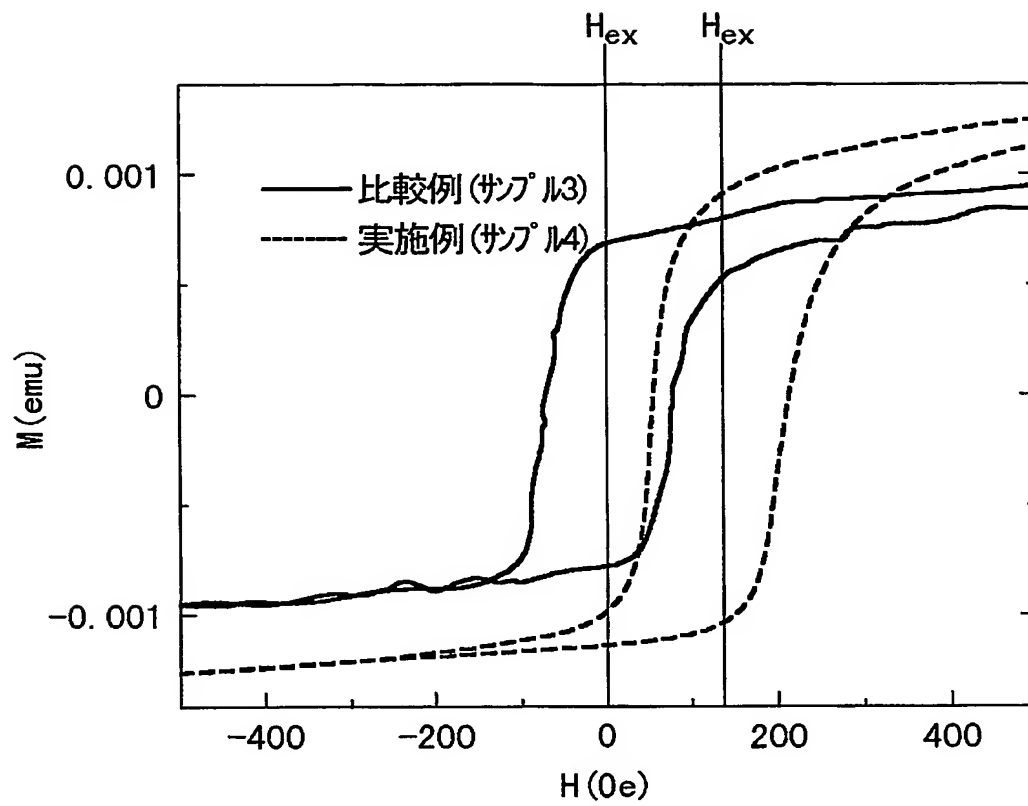
【図 8】



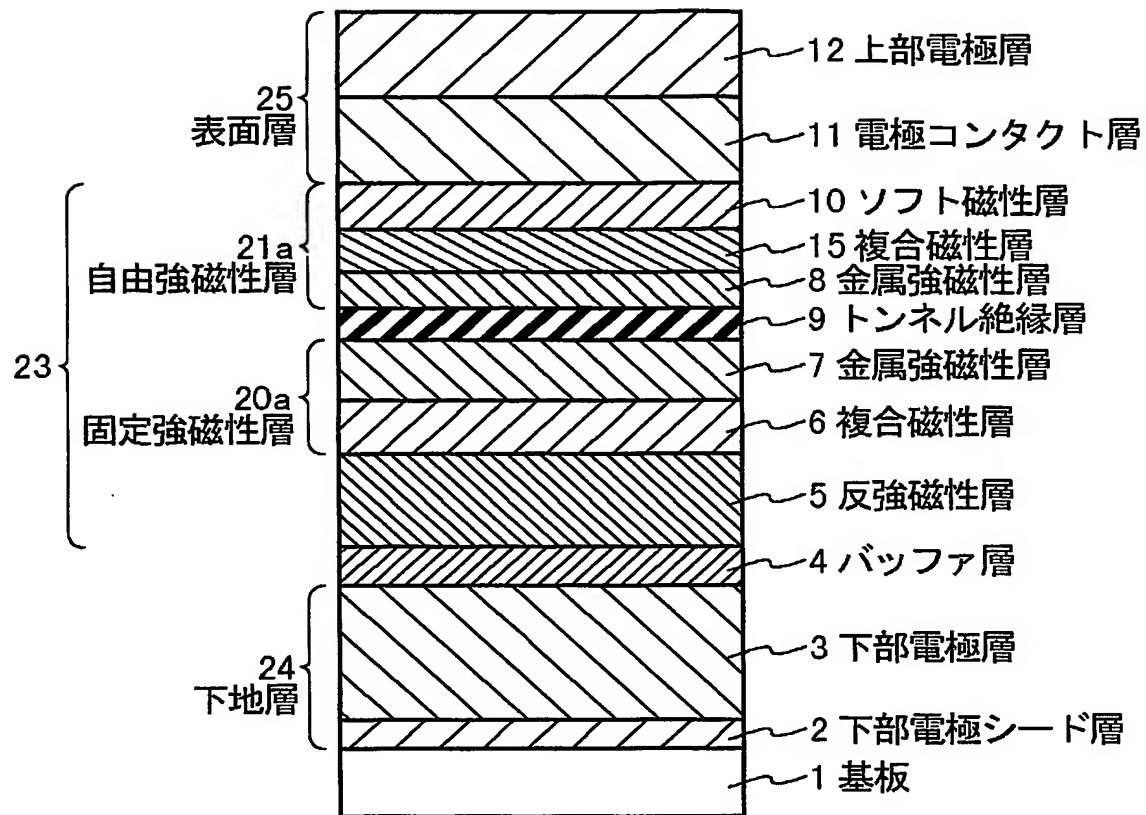
【図 9】



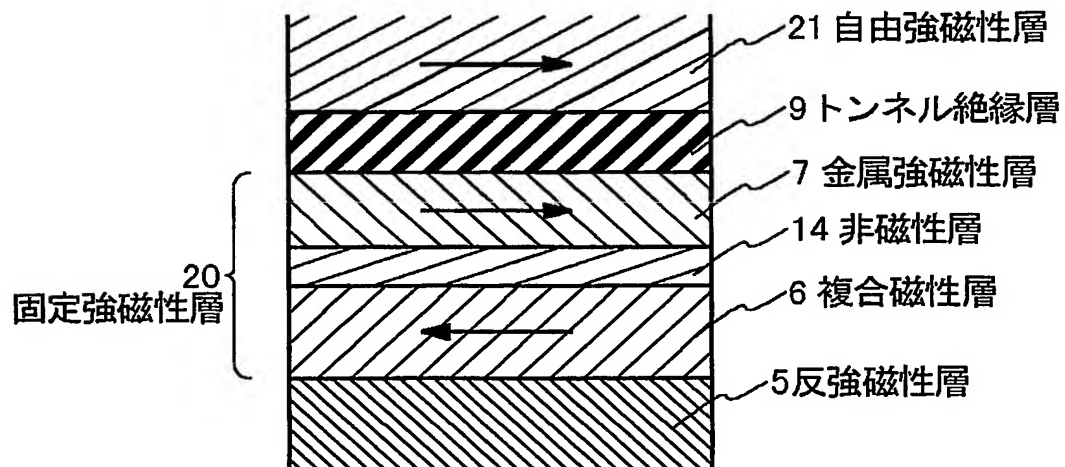
【図 10】



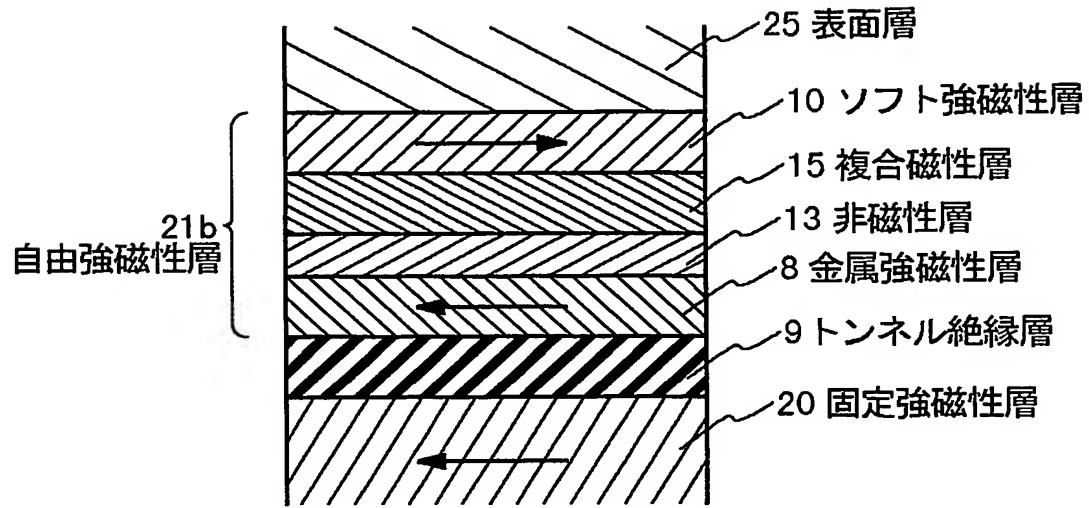
【図 1 1】



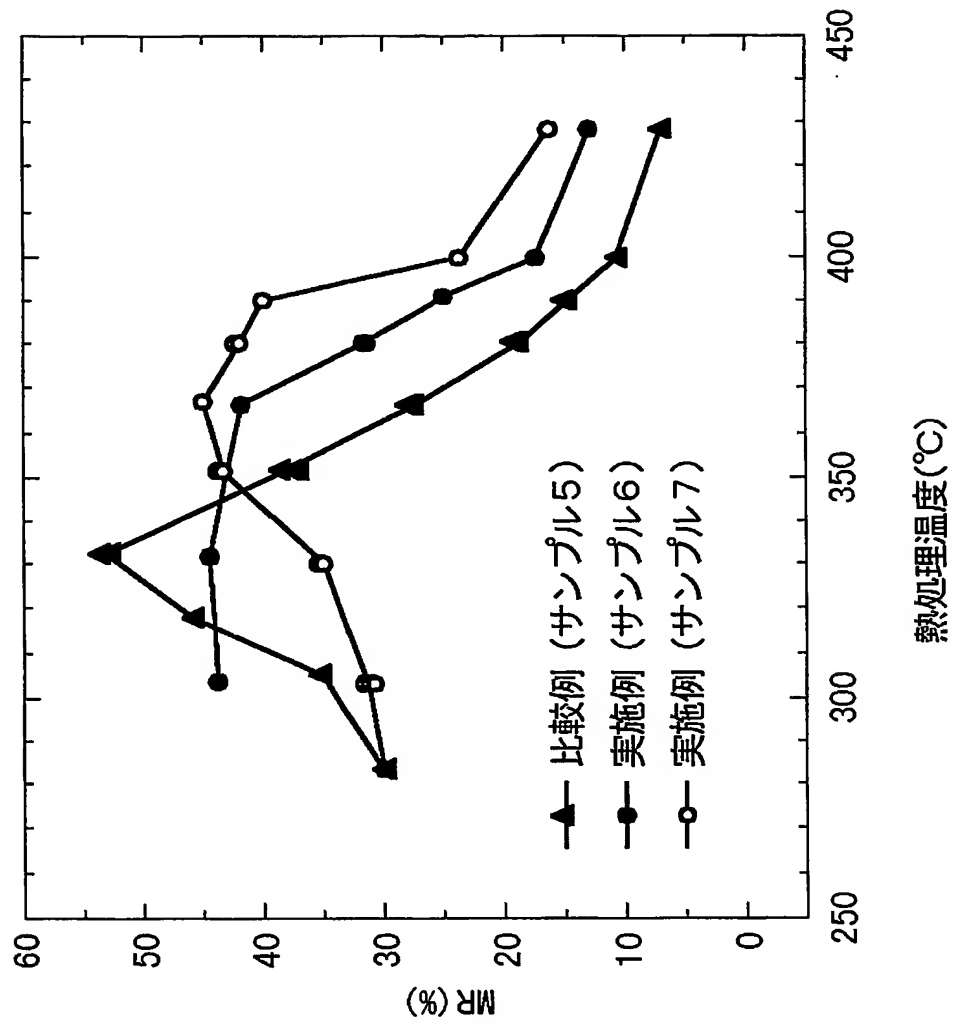
【図 1 2】



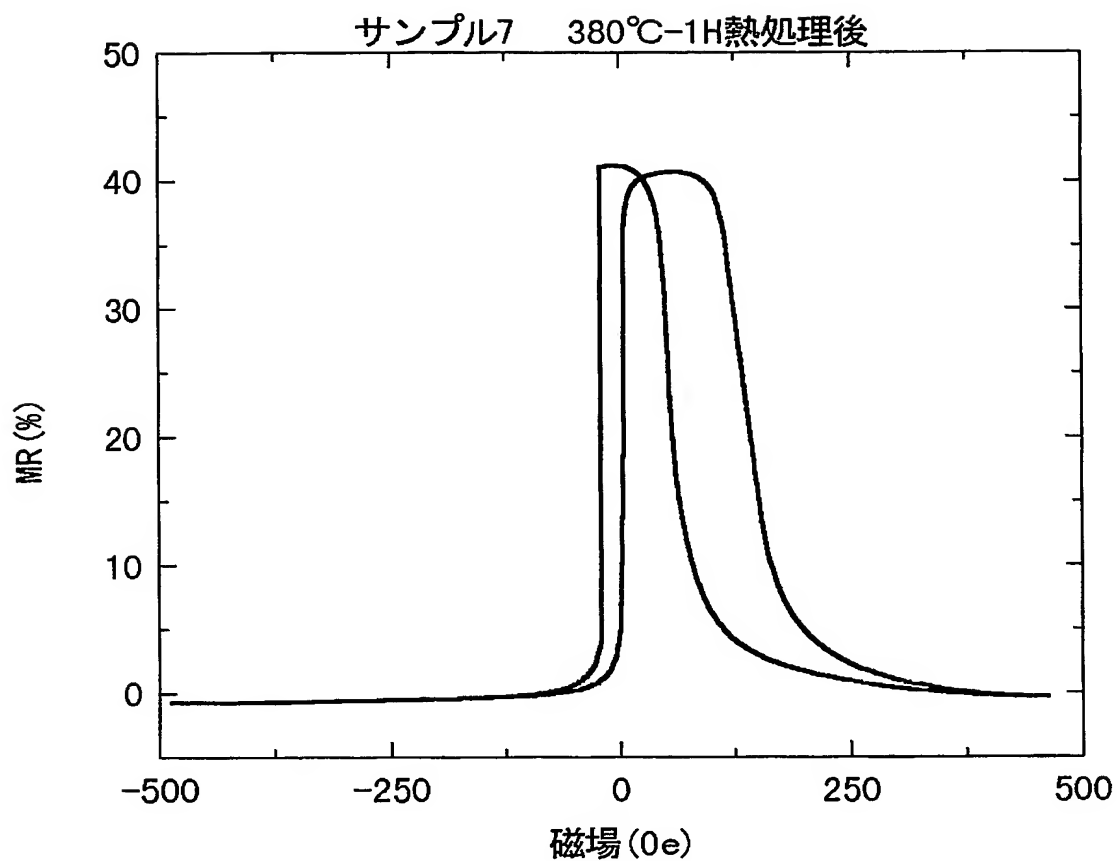
【図 13】



【図 14】



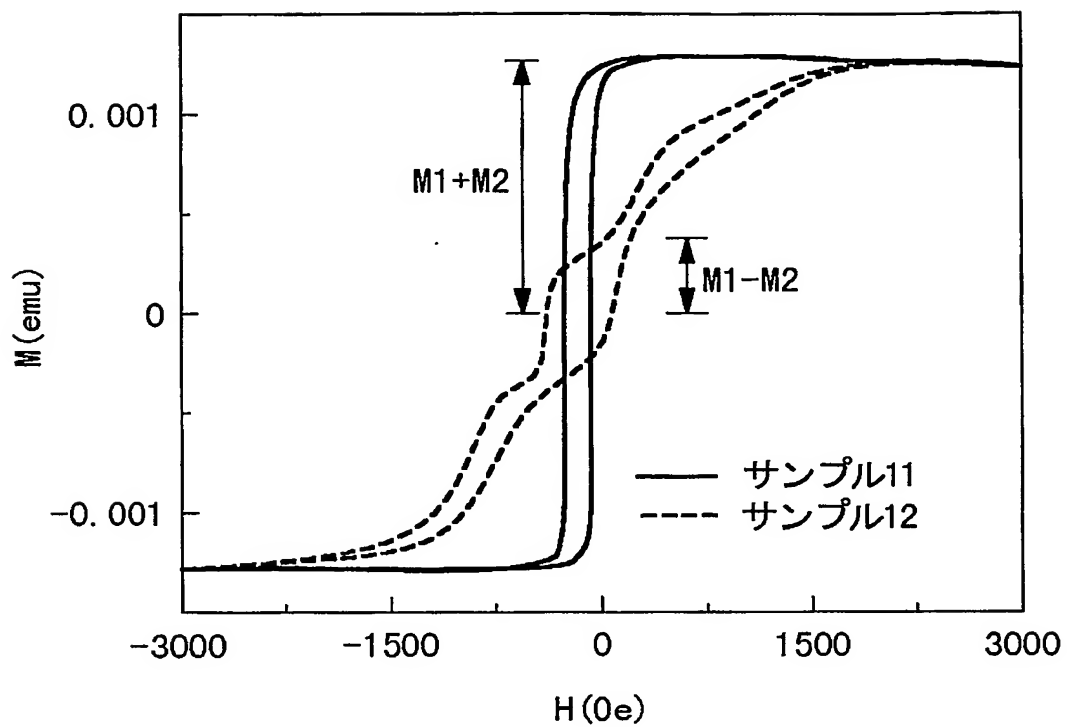
【図 15】



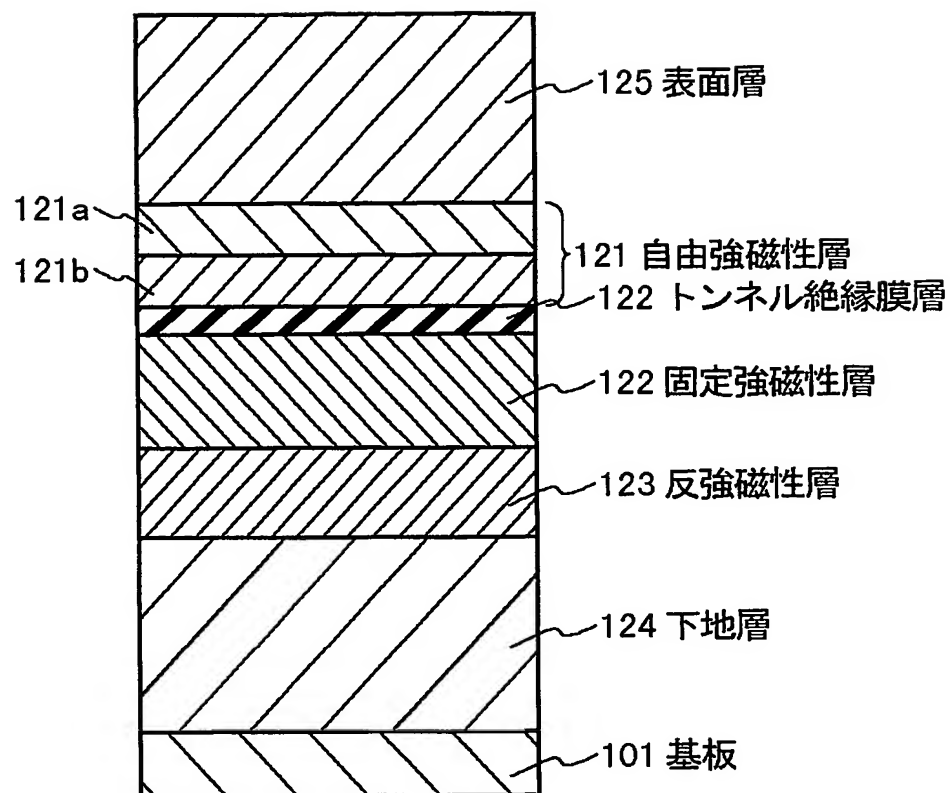
【図 16】

サンプル名	熱処理温度とMR比 (%) 及び交換結合磁場Hex (Oe)							
	250°C		300°C		350°C		400°C	
	MR比	Hex	MR比	Hex	MR比	Hex	MR比	Hex
サンプル8	42%	1100e	26%	1100e	15%	1130e	4%	1200e
サンプル9	41%	800e	44%	850e	41%	880e	18%	920e
サンプル10	39%	2300e	41%	2200e	33%	2400e	13%	3100e

【図 17】



【図 18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

熱的な安定性に優れ、デバイスの信頼性を高めることが可能な磁気抵抗素子を提供する。

【解決手段】

反強磁性層 5 と固定強磁性層 20 とトンネル絶縁層 9 と自由強磁性層 21 とを具備する磁気抵抗素子を用いる。反強磁性層 5 は、Mn を含む。固定強磁性層 20 は、反強磁性層 5 に接合され、固定される固定自発磁化を有する。そして、反強磁性層 5 を構成する材料の Mn がトンネル絶縁層 9 へ拡散することを防止する機能を有する第 1 複合磁性層 6 を備える。トンネル絶縁層 9 は、固定強磁性層 20 に接合され、非磁性である。自由強磁性層 21 は、トンネル絶縁層 9 に接合され、反転可能な自由自発磁化を有する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 6 4 3 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気株式会社